

DIE SPRÜHTECHNIK

Einfluß der Verarbeitungsbedingungen
auf die werkstoffkundlichen Eigenschaften
des kieferorthopädischen
Kunststoffes Orthocryl^(R)

Sandor Fonth

1982



Aus der Poliklinik für Kieferorthopädie der Universität München
(Direktor: Prof. Dr. A. Stahl)

DIE SPRÜHTECHNIK

Einfluß der Verarbeitungsbedingungen
auf die werkstoffkundlichen Eigenschaften
des kieferorthopädischen Kunststoffes Orthocryl^(R)

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde in der Zahnheilkunde
an der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von
Sandor Fonth

aus München

Mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät der Universität München

Berichterstatter: Priv.Doz. Dr. Dr. B. Rossiwall

Mitberichterstatter: Prof. Dr. A. Stahl

Dekan: Prof. Dr. W. Spann

Tag der mündlichen Prüfung: 29.7.1982



DISSERTATIONS - UND FOTODRUCK FRANK GmbH
8000 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2809090

FONTH, SANDOR:

DIE SPRÜHTECHNIK.

EINFLUSS DER VERARBEITUNGSBEDINGUNGEN

AUF DIE WERKSTOFFKUNDLICHEN EIGENSCHAFTEN

DES KIEFERORTHOPÄDISCHEN KUNSTSTOFFES ORTHOCRYL^(R)

Aus dem kaltpolymerisierenden Kunststoff Orthocryl^(R) (Firma Dentaureum, Pforzheim) werden verschiedene Prüfkörper mit der Sprühtechnik hergestellt. Dabei werden die Verarbeitungsbedingungen des Kunststoffes bei den Probekörpern so variiert, daß die häufigsten Fehlerquellen der Sprühtechnik mit erfaßt werden.

Die Festigkeit und das thermische Verhalten der Prüfkörper werden anhand folgender werkstoffkundlicher Untersuchungen miteinander verglichen:

1. Schlagbiegeversuch
2. Zugversuch
3. Härteprüfung durch Eindruckversuch
4. Oberflächenhärteprüfung
5. Bestimmung der Formbeständigkeit in der Wärme nach Martens
6. Kalorimetrie

Es zeigt sich, daß die bei der Kunststoffverarbeitung unterlaufenen Fehler in den Meßwerten der obengenannten Materialprüfungen deutlich ihren Niederschlag finden. Die Nichtbeachtung der Verarbeitungsrichtlinien des Kunststoffherstellers führt sowohl zu ästhetischen Mängeln als auch zur Beeinträchtigung der Funktionstüchtigkeit eines nach der Sprühtechnik hergestellten kieferorthopädischen Behandlungsgerätes.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	1
2. Literaturübersicht	3
2.1. Anforderungen an Kunststoffe für kieferorthopädische Apparate	3
2.2. Chemie und Werkstoffkunde der Polymethylmethacrylate (PMMA)	7
2.2.1 Chemische Zusammensetzung	7
2.2.2 Allgemeine Eigenschaften	10
2.2.3 Verarbeitung	12
2.2.4 Werkstoffkundliche Untersuchungen	15
3. Material und Methodik	22
3.1. Untersuchungsmaterial und Verarbeitung	22
3.1.1 Orthocryl ^(R) -Kunststoff	22
3.1.2 Orthocryl ^(R) -Sprühtechnik	22
3.1.3 Herstellung der Prüfkörper	24
3.2. Methodik	30
3.2.1 Optische Kontrolle	30
3.2.2 Schlagbiegeversuch	30
3.2.3 Zugversuch	32
3.2.4 Härteprüfung durch Eindruckversuch	33
3.2.5 Oberflächenhärteprüfung	35
3.2.6 Bestimmung der Formbeständigkeit in der Wärme nach Martens	36
3.2.7 Kalorimetrie	37
4. Ergebnisse	40
4.1. Optische Kontrolle	40
4.2. Schlagbiegeversuch	41
4.3. Zugversuch	43
4.4. Härteprüfung durch Eindruckversuch	44
4.5. Oberflächenhärteprüfung	45
4.6. Bestimmung der Formbeständigkeit in der Wärme nach Martens	47
4.7. Kalorimetrie	48
5. Diskussion	49
6. Zusammenfassung	52
7. Literaturverzeichnis	54

1. EINLEITUNG

Die moderne Zahnheilkunde verdankt ihren technischen Fortschritt in hohem Maß den Neuentwicklungen auf dem Gebiet der zahnärztlichen Werkstoffe. Die Mehrzahl der heute gebräuchlichen Materialien ist erst seit einigen Jahrzehnten in die Zahnmedizin eingeführt (16). Die Kunststoffe stellen hier neben Metallen und keramischen Stoffen die wichtigsten Werkstoffe dar. Im Jahr 1855 wurden die ersten Kautschukprothesen angefertigt. Heute finden die Kunststoffe auf allen Gebieten der Zahnheilkunde Anwendung. Auch im Instrumentarium und an den Einrichtungsgegenständen von Zahnkliniken und -praxen begegnen wir ihnen. Zunehmend verdrängen sie wegen ihrer vielseitigen Eigenschaften und ihrer einfachen Verarbeitungsweise in der Zahntechnik andere Materialien.

Die Kunststoffindustrie entwickelt laufend neue Produkte und neue Verarbeitungstechniken, um die speziellen Anforderungen der zahnmedizinischen Anwendung wie Gewebefreundlichkeit, Mundbeständigkeit u.a. besser zu erfüllen. So entstanden die sog. Dentalkunststoffe (1936), vorwiegend auf Polymethylmethacrylat-(PMMA-)Basis, die bis heute die quantitativ meistverwandte Kunststoffart in der Zahnersatzkunde und in der Kieferorthopädie darstellt (16, 18, 25, 32). Außer für Prothesenbasen und Gerätekörper von herausnehmbaren kieferorthopädischen Apparaten werden sie auch als Materialien für individuelle Abformlöffel, Stumpfmodelle, Verblendungen, Zahnfüllungen, Kronen, Brücken, Kunststoffzähne u.s.w. verwendet. Ihre Eigenschaften und Verarbeitungsweisen werden von den Herstellern an die Erfordernisse des jeweiligen Einsatzgebietes speziell angepaßt. So kommen ständig neue oder weiterentwickelte Fabrikate auf den Dentalmarkt.

Um die verschiedenen Produkte miteinander vergleichen und Qualitätsverbesserungen durch chemische, verarbeitungstechnische u.a. Änderungen bei Modifikationen erfassen zu können, sind werkstofftechnische Untersuchungen erforderlich. Sie dienen der messenden Beurteilung dieser Kunststoffe, anhand ihrer spezifischen (mechanisch-technologischen, physikalischen, chemischen und biologischen) Kennwerte. Solche Untersuchungen sind in der Zahnmedizin besonders angebracht, da die klinische Prüfung zahnärztlicher Materialien einen Beobachtungszeitraum

von einigen Jahren erfordert. Dabei muß nach REHBERG Folgendes betont werden (15): „Die werkstoffkundlichen Untersuchungen auf die Festigkeiten unserer zahnärztlichen Kunststoffe sind kein Ersatz für die klinisch-praktische Bewährung, aber sie können bei sachgemäßer Durchführung und Auswertung geeignet sein, uns wichtige Hinweise auf die Eignung bestimmter Arbeitsverfahren und verschiedener Kunststoffe zu geben. Sie haben wesentlich mit zu einer Verbesserung unserer Kunststoffe und zu ihrer materialgerechten Verarbeitung beigetragen.“

In der Kieferorthopädie werden herausnehmbare kieferorthopädische Apparate zur aktiven Behandlung von Zahn- und Kieferstellungsanomalien eingesetzt. Die Gerätekörper von aktiven Platten- und funktionskieferorthopädischen Apparaten sowie von Retentionsgeräten sind aus kaltpolymerisierenden Kunststoffen angefertigt. In der vorliegenden Arbeit soll der Einfluß der Verarbeitungsbedingungen auf die Festigkeit und auf das thermische Verhalten des kieferorthopädischen Kunststoffes Orthocryl^(R) (Fa. Dentaureum, Pforzheim) untersucht werden. Er ist ein Kaltpolymerisat auf PMMA-Basis und wird bevorzugt nach der Orthocryl^(R)-Sprühtechnik verarbeitet.

2. LITERATURÜBERSICHT

2.1. Anforderungen an Kunststoffe für kieferorthopädische Apparate

Ziel der kieferorthopädischen Behandlungen ist die Berichtigung der Fehlstellungen der Zähne, der Zahnbögen und der Kiefer. Dies geschieht mit elastischen Kräften von verschiedenen Werkstoffen wie federnden Drähten, organischen Materialien, Schrauben oder, wie in der Funktionskieferorthopädie, mit eigenen Muskelkräften (38). Durch die Korrektur der obengenannten Fehlstellungen werden funktionelle, ästhetische und phonetische Störungen beseitigt oder vermindert. Die Werkstoffe der kieferorthopädischen Behandlungsgeräte müssen eine Vielzahl von Anforderungen erfüllen, um diesem Ziel gerecht zu werden. Einige der Kriterien gelten sogar für alle zahnmedizinischen Materialien, andere nur für den jeweiligen, bestimmten kieferorthopädischen Werkstoff.

Am Beispiel von kieferorthopädischen Gerätekörpern aus Kunststoff werden im folgenden die Anforderungen erörtert. Die vier allgemeinen Anforderungen sind:

1. Gewebefreundlichkeit
2. Beständigkeit im Mundmilieu
3. Verträglichkeit mit anderen Werkstoffen
4. Geschmack- und Geruchlosigkeit

Zu 1)

Die Anwendung eines Kunststoffes für die Zahnheilkunde setzt vor allen Dingen dessen Verträglichkeit mit der Mundschleimhaut voraus. Die Forderung nach Gewebefreundlichkeit hat bei den kieferorthopädischen Geräten große Bedeutung, da diese die Mundschleimhaut durch Beeinträchtigung des normalen Speichelflusses und durch die Druckbeanspruchung schon von vornherein unphysiologisch belasten. So liest man in der Fachliteratur oft von Schleimhautveränderungen, Salivationsbeeinflussung, subjektiven Beschwerden und sogar Störungen allgemeiner Art durch das Tragen von Prothesen und kieferorthopädischen Apparaten auf Kunststoffbasis. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit werden hier einige Faktoren sowie objektive und subjektive Symptome aufgeführt (15, 16, 22, 27, 28, 29, 30, 32, 48):

- a) Mechanische Reizung durch Gewebeverdrängung, Rauheiten, Schaukel- und Reibebewegungen. Symptome: Dekubitalgeschwüre, Hyperplasie, Erosionen der Mundschleimhaut.
- b) Thermische Reizung durch Wärmestau unter der Kunststoffbasis. Symptome: Brennen, Hitzegefühl, Rötung.
- c) Stoffliche Reizung; chemisch-toxisch oder allergen durch Abgabe von Kunststoffbestandteilen (Restmonomer, Hilfs- und Zusatzstoffe). Symptome: Schmerzen, Wundgefühl, Rötung, Bläschenbildung, Lokal- und Fernreaktionen, wie Kontaktallergie, Ekzem, u.a.
- d) Bakterielle Reizung durch Aufnahme von Bakterien, Speichel und Nahrungsbestandteilen sowie Epithelabschilferungen in die Poren des Kunststoffes, ferner durch vernachlässigte Mundhygiene. Symptome: Beläge, Verfärbung, unangenehme Geschmacks- und Geruchsbildung, pyogene Gingivitis und Stomatitis.
- e) Abnahme der Resistenz durch hormonelle Veränderungen (Pubertät, Menopause u.a.) und bei bestimmten Allgemeinerkrankungen (Avitaminosen, Diabetes u.a.).
- f) Abnahme der Regenerationsfähigkeit der Mundschleimhaut mit zunehmendem Alter.

Die Ermittlung dieser Faktoren ist mitunter äußerst schwierig, und ihre Bedeutung als Krankheitsauslöser wird unterschiedlich beurteilt. Die Faktoren b) oder/und c) werden sogar von manchen Autoren in Frage gestellt (15, 22, 27, 32, 43, 48).

Zu 2)

In Wechselbeziehung wirkt auch der lebende Organismus auf einen inkorporierten Werkstoff. Daher ist neben der Gewebefreundlichkeit eines Gerätekörpers aus Kunststoff auch dessen Beständigkeit im Mundmilieu sehr wichtig. Von dem Kunststoff wird daher verlangt, daß er den mechanischen, chemischen, thermischen und bakteriellen Beanspruchungen im Mund standhält. Er darf sich weder lösen und zersetzen noch darf er seine Festigkeit, Form, Farbe und andere Eigenschaften nachteilig verändern. Aus diesem Grund müssen sich die Wasseraufnahme und Löslichkeit eines Gerätekunststoffes im Mund, aber auch in Reinigungslösungen (39) in Grenzen halten. Ist das nicht der Fall, so führt dies zu Unappetitlichkeit, Brüchigkeit usw.

Zu 3)

Ein herausnehmbarer kieferorthopädischer Apparat enthält mehrere Werkstoffe. Er besteht aus einem Grundkörper aus Kunststoff, an dem je nach Behandlungsziel in Anzahl und Typ verschiedene Hilfsteile befestigt sind (42, 46, 47).

Diese Hilfsteile sind:

- a) Aktive Elemente wie: Dehnschrauben, aktivierte Labialbögen, Fingerfedern, Protrusionsfedern, Halteösen für intermaxilläre Gummizüge aus Stahl; Auflagen aus Guttapercha.
- b) Passive Halte- und Stützelemente wie: Pfeil-, Adams-, Ösen-, Einarm-, Auflageklammern, Labialbögen, Haltedornen aus Stahl.
- c) Sonstige Elemente wie: Aufbiß, Platzhalter aus dem Basiskunststoff; Zungengitter aus Stahl.

Es ist daher wichtig, daß die verschiedenen Werkstoffe einander angepaßt sind. Die Verträglichkeit der Werkstoffe ist dann gegeben, wenn sie sich in ihren für den Anwendungsfall bedeutsamen Eigenschaften nicht oder nicht negativ beeinflussen. So darf der Kunststoff des Gerätekörpers weder die in ihm verankerten Drahteile und Dehnschrauben chemisch angreifen, noch darf er wegen der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten Sprünge und Risse bekommen.

Die anderen an die kieferorthopädischen Kunststoffe zu stellenden speziellen Anforderungen sind wie folgt:

- 5. Paßgenauigkeit und Volumenbeständigkeit durch geringe Polymerisations- und Abkühlungskontraktion, durch geringe Quellung und durch spannungsfreie, homogene Struktur.
- 6. Ausreichende mechanische Festigkeit und Stabilität gegen Deformation durch funktionelle Belastung und gegen Gewaltbruch durch Herunterfallen eines Gerätes.
- 7. Oberflächendichte; glatte Oberfläche ohne Defekte und Porosität, damit sich die bakterielle Reizung in Grenzen hält.
- 8. Polierbarkeit. Eine homogene Oberfläche mit hohem Glanz bietet keine Retentionsmöglichkeit für Speisereste und Bakterien.

9. Färbbarkeit. Die Farbe des Kunststoffes hat sowohl aus ästhetischer wie auch aus psychologischer und verarbeitungstechnischer Sicht eine Bedeutung. Die Farbe kann zahnfleischähnlich oder dem individuellen Wunsch des Kindes entsprechend sein, um zum Tragen des Behandlungsgerätes zu motivieren (7, 8, 17). Sie erleichtert weiterhin das Erkennen einer Führungsfläche bei funktionskieferorthopädischen Geräten beim Überwachen des Behandlungsfortschritts. Bei der Geräteherstellung nach der Sprühtechnik wird die richtige Dosierung von Pulver und Flüssigkeit durch Färbung einer der beiden Komponenten leichter.
10. Transparenz. Die Lagekontrolle oder das Erkennen einer anämischen Druckstelle soll möglich sein.
11. Geringes spezifisches Gewicht; besseres Trageempfinden.
12. Reparatur- und Ergänzungsmöglichkeit.
13. Lagerungsstabilität des Kunststoffes bis zur Verarbeitung.
14. Leichte und wirtschaftliche Verarbeitungstechnik, wobei druckfreies oder druckarmes Auftragen des Kunststoffes erwünscht ist, damit die Hilfstteile (aktive und passive Elemente) eines Gerätes ihre Lage nicht ändern.
15. Niedriger Kunststoffpreis.

Nach dem jetzigen Stand der Kunststoffentwicklung erfüllen die PMMA-Kunststoffe die obengenannten Forderungen in ihrer Gesamtheit am ehesten. Sie sind die am meisten verwendeten Kunststoffe in der Kieferorthopädie.

2.2. Chemie und Werkstoffkunde der Polymethylmethacrylate (PMMA)

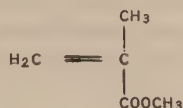
2.2.1 Chemische Zusammensetzung

(2, 13, 16, 19, 32, 40, 43)

Kunststoffe sind vorwiegend makromolekulare organische Werkstoffe, die entweder rein synthetisch oder durch Umwandlung von Naturprodukten gewonnen werden. Ohne allgemein auf ihre chemische Zusammensetzung, Herstellungsmöglichkeiten, Einteilung, Eigenschaften, Verarbeitungs- und Anwendungsmöglichkeiten einzugehen, werden im folgenden nur die Kunststoffe auf PMMA-Basis besprochen.

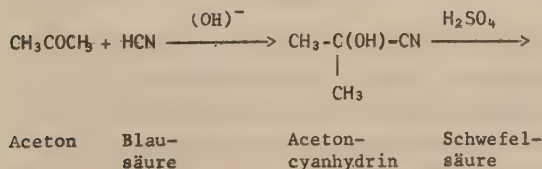
Die PMMA-Kunststoffe sind Polymerisationskunststoffe. Ihre Makromoleküle (Polymere) entstehen durch die Verknüpfung vieler Methylmethacrylat-(MMA-)Moleküle (Monomere) während der Polymerisation.

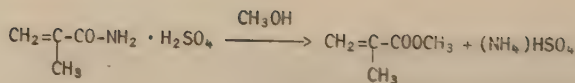
Der MMA ist eine scharf (fruchtartig) riechende Flüssigkeit mit der chemischen Formel:



Seine physikalischen Kennwerte sind:

Siedepunkt 100,3 °C; Molekulargewicht 100; Dichte 0,935 g / cm³; Brechungsindex 1,413 - 1,416; Polymerisationswärme 54,4 J / Mol. Der MMA wird nach der Erfindung von RÖHM (1901) aus Aceton, Blausäure und Methanol hergestellt:





Methacryl-
säureamid-
sulfat

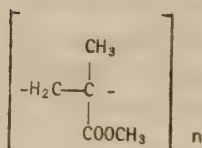
Methanol

MMA

Ammonium-
hydrogen-
sulfat

Die MMA-Flüssigkeit neigt schon bei Lichteinwirkung oder geringfügiger Erwärmung zur Polymerisation. Deshalb wird ihr eine Stabilisatorsubstanz hinzugesetzt. Die Wirkung des Stabilisators wird erst bei der sogenannten Startreaktion mit einer Startersubstanz aufgehoben. Der Starter zerfällt durch Wärmezufuhr (Heißpolymerisation) oder durch eine chemische Reaktion (Kaltpolymerisation) in reaktionsfreudige Spaltprodukte. Diese sog. Radikale zerstören einerseits den Stabilisator, andererseits reagieren sie mit MMA-Molekülen, wobei neue Radikale entstehen, die weitere MMA-Moleküle binden. Diese „Kettenreaktion“ läuft so lange ab, bis MMA weitgehend verbraucht ist. Schließlich gehen die kettenförmigen Makroradikale durch eine „Abbruchreaktion“ in PMMA-Makromoleküle über. Die ursprünglich flüssige Substanz (MMA) verfestigt sich mit zunehmender Kettenlänge zu einem harten Kunststoff (PMMA). Die Polymerisation von MMA ist ein exothermer Vorgang. Sie ist durch Freiwerden der Reaktionswärme mit einem Temperaturanstieg im Kunststoff verbunden (4).

Der PMMA hat folgende chemische Formel:



Er ist farblos, hart, spröde und hat eine Dichte von $1,18 \text{ g/cm}^3$. Der Brechungsindex beträgt 1,49, und das mittlere Molekulargewicht hängt von der Polymerisationsführung ab (einige Hunderttausend bis einige Millionen). Aus dem Dichtevergleich mit dem MMA geht hervor, daß bei der Polymerisation eine Schrumpfung (ca. 21 Vol.%) beim Übergang aus dem flüssigen in den festen Zustand eintritt.

Für die zahnmedizinische Anwendung werden die PMMA-Kunststoffe nicht in reiner Form und fertigpolymerisiert geliefert, weil

1. der reine PMMA zu spröde und brüchig ist,
2. die Stoffe noch verarbeitet werden müssen.

Wie man aus Metallen Legierungen herstellt, die wesentlich andere Eigenschaften haben als die reinen Metalle, so kann man die Eigenschaften von PMMA durch den Einbau verschiedener Stoffe verändern. Die jetzigen Dentalkunststoffe sind daher Mischpolymerisate (Multi-polymerisate) oder Polymermischungen (Polymerkombinationen) von PMMA mit anderen Kunststoffen; sie sind also nicht aus reinem polymerisiertem MMA. Die meist in Form von Pulver (fertigpolymerisiert) oder Flüssigkeit (un- oder vorpolymerisiert) gelieferten Produkte können noch folgende Substanzen enthalten:

- a) Hilfsstoffe für die Polymerisation: Katalysatoren (Starter, Aktivatoren), Radikale (Initiatoren), Beschleuniger (Akzeleratoren), Regler, Stabilisatoren (Verzögerer, Inhibitoren).
- b) Hilfsstoffe für die Verarbeitung: Stabilisatoren, Gleitmittel, Emulgatoren, Katalysatoren.
- c) Zusatzstoffe zur Abwandlung oder Verbesserung der Materialeigenschaften: Weichmacher, Füllstoffe, Farbstoffe (Pigmente), Antistatika, Alterungs- und Lichtschutzmittel, Vernetzer, Haftvermittler.

Die Auswahl dieser Substanzen ist oft Fabrikgeheimnis oder steht unter Patentschutz. Zur Orientierung wird in Tabelle 1 die Zusammensetzung eines nicht vernetzten PMMA-Copolymerisates anhand seiner chemischen Analyse aufgeführt (3).

Hier sei darauf hingewiesen, daß die Bezeichnungen Methylmethacrylat und Polymethylmethacrylat nicht sehr treffend sind, da die Endung „-at“ in der Chemie stets auf ein Salz hinweist. Bei diesen Verbindungen handelt es sich dagegen um Ester, und zwar um den Methacrylsäuremethylester und den Polymethacrylsäuremethylester. In der Fachliteratur haben sich jedoch die obigen Bezeichnungen weitgehend eingebürgert.

Material	Verbindungen	Funktion	Anteil in %
Flüssigkeit	Methylmethacrylat	Monomer	97,4
	Dimethyl-p-toluidin	Redox-katalysator	2,59
	Hydrochinon	Stabilisator	0,01
Pulver	Polymethylmethacrylat	Polymer	95,5
	Polystyrol	Copolymer	2,3
	Benzoylperoxid	Redox-katalysator	1,9
	Methylmethacrylat	Restmonomer	0,3
Erhärteter Kunststoff	≙ Pulver		≙ Pulver

Tabelle 1: Zusammensetzung eines PMMA-Copolymers

2.2.2 Allgemeine Eigenschaften

(2, 13, 16, 19, 20, 23)

Die werkstofftechnischen Eigenschaften der Kunststoffe sind von der chemischen Zusammensetzung sowie von der Mikro- und Makrostruktur und deren Kinetik (zeitliche Änderung der räumlichen Anordnung, innere Umlagerung) bestimmt. Diese ändern sich aber durch Einbau von Fremdmolekülen, Hilfs- und Zusatzstoffen (s. 2.2.1) sowie durch unterschiedliche Polymerisationsführung, Verarbeitung und Umweltbedingungen in weitem Bereich. Darüber hinaus zeigen die Kunststoffe auffällige Eigenschaftsänderungen als Funktion von Zeit, Temperatur und Belastung. Aus diesem Grund werden hier keine absoluten Kennwerte für die PMMA-Kunststoffe angegeben, sondern nur die allgemeinen Eigenschaften, die jedoch für diese Kunststoffart kennzeichnend sind.

Struktur: amorph, mit geringer Feuchtigkeits- und Wasseraufnahme.

Optische Eigenschaften: glasklar, ohne Eigenfarbe (Copolymerisate: gelblich), hohe Lichtdurchlässigkeit, hoher Oberflächenglanz, ausgezeichnet sowohl lichtdurchlässig wie -undurchlässig einfärbbar.

Mechanische Eigenschaften: hohe Härte und Steifheit, gute bis mittlere Zug-, Druck- und Biegefestigkeit, geringe Schlagzähigkeit (bei Copolymerisaten besser), geringe Verformung vor dem Bruch, splittert nicht bei Bruch, Neigung zum Spannungsriss.

Thermische Eigenschaften: Einsatzgrenzen von etwa -40 bis $+65^{\circ}\text{C}$ Dauertemperatur (bei Copolymerisaten $10 - 15^{\circ}$ weniger), bei $120 - 180^{\circ}\text{C}$ thermoelastisch und bei $180 - 250^{\circ}\text{C}$ thermoplastisch formbar. Gute Temperaturwechselbeständigkeit, mittlere Wärmedehnung, schlechte Wärmeleitfähigkeit, verbrennt praktisch rückstandslos.

Elektrische Eigenschaften: gute elektrische und dielektrische Eigenschaften wie guter Oberflächenwiderstand und Kriechstromfestigkeit, hohe elektrostatische Aufladbarkeit (Neigung zur Staubanziehung).

Chemische Eigenschaften:

1. beständig gegen: Wasser, wäßrige Säuren, Laugen und Salzlösungen, unpolare Lösungsmittel, Alkohol (bis 30 %), Öle, Fette u. a.;
2. unbeständig gegen: konzentrierte Säuren und Laugen, polare Lösungsmittel, Alkohol (über 30 %) u. a.

Physiologische Eigenschaften: gute Gewebefreundlichkeit, Geschmack- und Geruchlosigkeit.

Verarbeitungstechnische Eigenschaften: leicht ver- und bearbeitbar, leichte Polier- und Färbbarkeit, Reparaturmöglichkeit.

Korrosionsverhalten: sehr gute Witterungs-, Alterungs-, Licht- und Farbbeständigkeit.

Die PMMA-Kunststoffe zählen wegen ihrer hervorragenden Eigenschaften wie Lichtdurchlässigkeit, Beständigkeit usw. zu den Spezialkunststoffen (zum Unterschied zu den Massenkunststoffen und technischen Kunststoffen). Betrachtet man diese Eigenschaften im Hinblick auf zahnmedizinische Anwendbarkeit (s. a. 2.1), dann wird es verständlich, warum diese Kunststoffe in der Zahnheilkunde so große Bedeutung erlangt haben.

2.2.3 Verarbeitung

(16, 25, 32, 48)

Die spanlose Formgebung der Kunststoffe zum Endprodukt in der Zahntechnik kann grundsätzlich nach zwei Verfahren erfolgen:

- 1) Thermoplastisches oder Trockenverfahren.
- 2) Chemoplastisches oder Naßverfahren.

Zu 1) Bis etwa 1935 war nur das Trockenverfahren bekannt. Als Ausgangsmaterial verwendete man fertigpolymerisierte Kunststoffe zuerst in Platten-, später in Granulatform. Durch Hitze und Druck wurde das Material erweicht und in eine Gipsform gegossen oder gepreßt. Nach der Abkühlung entstand das gewünschte feste Produkt. Das Verfahren ist ein physikalischer Vorgang und keine Polymerisation, daher tritt keine Polymerisationsschrumpfung ein. Es ist aber mit erheblichen Nachteilen verbunden (nur für unvernetzte Kunststoffe geeignet, Zwangsstrukturierung und damit innere Spannungen und Formveränderungen, teuer usw.). Diese Mängel führten dazu, daß man heute in den zahntechnischen Laboratorien PMMA-Kunststoffe nach diesem Verfahren nicht mehr verarbeitet.

Zu 2) Beim Naßverfahren werden die Kunststoffe erst in oder auf der Gipsform fertig polymerisiert. So können auch vernetzte Kunststoffe mit besseren werkstofftechnischen Eigenschaften verarbeitet werden. Das Verfahren wurde 1936 in Deutschland als „Paladon-Verfahren“ von der Fa. Kulzer, Bad Homburg, eingeführt. Bei dieser heute gebräuchlichen Verarbeitung mischt man fertigpolymerisiertes Kunststoffpulver mit der entsprechenden Monomerflüssigkeit. Daher wird das Verfahren auch Pulver-Flüssigkeits-Verfahren genannt. Die Flüssigkeit dringt in die Pulverkörner ein und löst deren Oberfläche an (Anquellen). Dadurch erhält man einen plastischen Teig, der leicht in eine Gipshohlform oder auf ein Gipsmodell gebracht werden kann. Bei der anschließenden Polymerisation verbindet sich die aus der Monomerflüssigkeit entstandene Struktur innig mit den Pulverkörnern. Die Polymerisationsschrumpfung beträgt ca. 5 Vol%. Je nachdem, ob die Polymerisation mit oder ohne Zuführung äußerer Wärme gestartet wird, unterscheidet man zwischen Heiß- und Kaltpolymerisation.

Auf die verschiedenen Techniken des Naßverfahrens (Stopfpressen, Spritzpressen, Gießen usw.) und auf die Unterschiede zwischen Heiß- und Kaltpolymerisation bzw. Heiß- und Kaltpolymerisaten wird hier nicht ausführlich eingegangen. Sie sind in der Fachliteratur oft beschrieben worden (16, 24, 25, 32, 43, 48). Nachfolgend werden nur die Verarbeitungsmöglichkeiten von Kaltpolymerisaten in der Kieferorthopädie und ihre Problematik diskutiert.

In der kieferorthopädischen Technik werden die Gerätekörper von herausnehmbaren Apparaten heutzutage fast ausschließlich aus PMMA-Kaltpolymerisaten angefertigt (8, 18, 25, 38, 41, 43, 45, 47). Kaltpolymerisate haben nämlich größere Paßgenauigkeit und lassen sich leichter verarbeiten als Heißpolymerisate. Ihre mechanische Festigkeit ist vergleichbar mit der von Heißpolymerisaten. Auch in bezug auf die Gewebefreundlichkeit haben sie sich in der kieferorthopädischen Praxis bewährt, obwohl ihr Restmonomergehalt etwas höher liegt. Die Verarbeitung der Kaltpolymerisate erfolgt direkt, d.h. ohne vorherige Wachsmodellation, durch Auftragen des Kunststoffes auf das Gipsmodell und nachfolgende Polymerisation im Wasserbad unter Druck. Durch die direkte Arbeitsweise entfallen neben der Wachsmodellation auch Arbeitsschritte wie Einbetten, Entfernen des Wachses, Pressen, Kochen und Ausbetten, die bei der Küvetten-Heißpolymerisation in der Zahnersatzkunde üblich sind.

Demnach wird ein herausnehmbares kieferorthopädisches Behandlungsgerät wie folgt hergestellt:

- a) Entlüften des Gipsmodells im Wasser
- b) Auftragen eines Isoliermittels
- c) Fixieren der aktiven und passiven Hilfstteile des Gerätes
- d) Auftragen des Kaltpolymerisates in Sprüh- oder Modellierttechnik
- e) Kaltpolymerisation unter Wasser im Überdruckgefäß
- f) Ausarbeiten.

Das Auftragen des Kunststoffes nach den Sprüh- und Modellierttechniken bietet noch einen weiteren Vorteil im Vergleich zu der Küvetten-Heißpolymerisation. Dadurch, daß Pressen und Ausbetten entfallen, werden die aktiven und passiven Elemente des Behandlungsgerätes in ihrer Funktionstüchtigkeit durch Beschädigung oder/und Lageänderung nicht beeinträchtigt. Bei der sog. Sprüh- oder Streutechnik werden Kunststoffpulver

und Monomerflüssigkeit in wechselnder Folge auf die Modelloberfläche gebracht. Das Anquellen des Gemisches erfolgt direkt auf dem Modell. Bei der Modellier- oder Anteigtechnik werden Pulver und Flüssigkeit in einem bestimmten Verhältnis (z.B. 2,5 : 1) zu einem plastischen Teig vermischt. Nach einigen Minuten Anquellzeit wird der Teig auf das Gipsmodell aufmodelliert.

Die beiden Techniken sind in Tabelle 2 miteinander verglichen.

	Sprühtechnik	Modellierttechnik
Pulver/Flüssigkeits-Verhältnis	unterschiedlich (-)	konstant (+), jedoch abhängig von Raumtemperatur (-)
Anrühren	entfällt (+)	erforderlich (-)
Anteigen	direkt am Modell (+)	in einem abgedeckten Gefäß (-)
Auftragen	drucklos (+), jedoch schichtweise (-)	Verschieben von Hilfstteilen möglich beim Aufmodellieren (-), in einem Arbeitsgang (+)
Modellieren	entfällt (+)	mitunter problematisch, weil der Teig mit der Zeit die Plastizität verliert (-)
Arbeitsaufwand	kleiner (+)	größer (-)
Manuelle Geschicklichkeit	wenig erforderlich (+)	mehr erforderlich (-)
Restmonomergehalt	kleiner (+)	größer (-)

Tabelle 2: Vergleichende Betrachtung der Sprüh- und Modellierttechniken

Nach diesem Vergleich ergeben sich klare Vorteile für die Sprühtechnik. Aus diesem Grund werden die Gerätekörper von kieferorthopädischen Apparaten an der Zahnklinik München bevorzugt nach dieser Technik angefertigt. Als Material verwendet man den kaltpolymerisierenden Kunststoff Orthocryl^(R) der Firma Dentaureum, Pforzheim. Die Geräte werden sowohl von Zahntechnikern als auch von Studenten hergestellt. Damit unterliegen die Verarbeitungsbedingungen für den Kunststoff von Person zu Person individueller Streuung. Besonders die Polymerisationsparameter (Temperatur, Druck, Zeit) entsprechen mitunter nicht den vom Kunststoffhersteller empfohlenen Werten. Anhand der Erfahrung von Berufszahntechnikern und eigener Beobachtungen werden bei der Sprühtechnik die in Tabelle 3 aufgeführten Fehler häufig begangen. Diese Verarbeitungsfehler finden sinngemäß ihren Niederschlag in den werkstofftechnischen Eigenschaften des Gerätekunststoffes. Die vorliegende Arbeit soll daher die Auswirkungen der unterschiedlichen Verarbeitungsbedingungen auf die werkstoffkundlichen Eigenschaften des Orthocryl^(R)-Kunststoffes klären. Dabei sollen insbesondere die Fehlerquellen der Sprühtechnik mit erfaßt werden.

2.2.4 Werkstoffkundliche Untersuchungen

Unter 2.1. wurden die Anforderungen an einen Kunststoff für Gerätekörper von kieferorthopädischen Apparaten aufgeführt. Demnach muß ein geeigneter Kunststoff eine Vielzahl von bestimmten Eigenschaften aufweisen. Es gibt natürlich keinen „idealen“ Kunststoff, der mit seinen Eigenschaften all diese Anforderungen restlos erfüllt. Durch neue oder weiterentwickelte Kunststoffe und Verarbeitungstechniken sind daher klinische oder/und labortechnische Vorteile zu erwarten.

Die werkstofftechnische Untersuchung neuer Produkte und Verarbeitungsweisen liefert die Grundlage für die spätere klinische und zahntechnische Beurteilung. Auch bei einem in der Kieferorthopädie bereits bewährten Kunststoff wie Orthocryl^(R) sind solche Untersuchungen aus mehreren Gründen sinnvoll:

Verfahrensschritt	Fehler	Auswirkungen
Entlüften des Gipsmodells	kein oder zu kurzes Entlüften	Paßungenauigkeit durch Luftansammlung zwischen Kunststoff und Modell, Luftblasen im Kunststoff
Auftragen eines Isoliermittels	kein Isolieren	Abnahme des Gerätes vom Modell nach der Fertigstellung erschwert
Fixieren der Hilfsteile	Abstand der Verankerungen vom Modell a) zu klein b) zu groß	a) Verankerungen liegen frei b) Gerät zu dick
Auftragen des Kaltpolymerisates in Sprühtechnik	Monomerflüssigkeit a) zu wenig b) zu viel	a) Luftblasen b) Pulverschicht zerläuft
Kaltpolymerisation	Pulverschicht a) zu naß b) zu trocken c) Polymerisations-temperatur, -zeit oder -druck zu gering d) Polymerisations-temperatur zu hoch	a) Pulverschicht zerläuft b) Luftblasen c) Aushärtung des Kunststoffs unvollständig, Restmonomergehalt hoch d) Siedebblasen im Kunststoff
Ausarbeiten	Überwärmung der Kunststoffoberfläche durch schnell rotierende Geräte	Verfärbung des Kunststoffes

Tabelle 3: Fehlerquellen der Sprühtechnik und ihre Auswirkungen

- 1) Erfassen der Auswirkungen von Fehlern bei der Verarbeitung.
- 2) Ermittlung der Materialkennwerte für den Vergleich mit anderen Produkten.
- 3) Qualitätsüberwachung.
- 4) Verbesserungsvorschläge.

Die werkstoffkundliche Überprüfung kieferorthopädischer Kunststoffe ist aber problematisch, weil keine einschlägigen Prüfnormen existieren (16, 31, 37). Die wichtigste Grund hierfür ist, daß zwar die für diese Werkstoffe erwünschten Eigenschaften bekannt sind, jedoch nicht in meßbaren Größen. Daher ist ein Vergleich zwischen technischen Kennwerten und klinischer Relevanz problematisch. Andererseits gibt es für technische Kunststoffe zahlreiche DIN-Prüfnormen (10, 11, 12), die einen Vergleich oder die Ermittlung der Kennwerte von kieferorthopädischen Kunststoffen bedingt ermöglichen. Dabei gilt es stets zu bedenken:

- 1) wie weit die Beanspruchungen durch verschiedene Tests denen des Anwendungsfalles entsprechen,
- 2) wie gut vergleich- und reproduzierbar diese Prüfungen sind.

Zu 1) Für die Festigkeitsprüfung der zahnärztlichen Kunststoffe haben sich in Deutschland einige DIN-Prüfungen eingebürgert, die besonders für Prothesen-, aber auch für kieferorthopädische Kunststoffe angewandt werden (15, 16, 21, 26, 33, 35, 36, 49). Diese Tests sind:

- a) Dauerbiegeversuch nach DIN 50 100.
- b) Biege- und Schlagbiegeversuch nach DIN 53 452, 53 453, oder 53 435, 51 230.
- c) Härteprüfung nach DIN 53 456.
- d) Elastizitätsmodul nach DIN 53 457.

Man muß jedoch berücksichtigen, daß die funktionelle Belastung von Prothesen- und herausnehmbaren kieferorthopädischen Behandlungsgeräten unterschiedlich ist. Der Gerätekörper eines kieferorthopädischen Apparates wird z.B. durch die Kaufunktion nicht auf Biegung beansprucht, was bei der Prothesenbasis der Fall ist. Daher erscheinen die Kennwerte von Biegefestigkeit und Elastizitätsmodul für die letztere Anwendung als wenig aussagekräftig. So haben wir für die Festigkeitsbeurteilung des

Kunststoffes Orthocryl^(R) in dieser Arbeit die DIN-Prüfwerte der Schlagzähigkeit, Zugfestigkeit und Kugeldruckhärte ermittelt.

Die Schlagzähigkeit ist bekanntlich ein Maß für die Sprödigkeit oder Zähigkeit eines Materials (10, 20), und die stoßartige Beanspruchung des Schlagbiegeversuches ähnelt der bei Fallenlassen eines Behandlungsgerätes (15, 16).

Die Härteprüfung durch Eindruckversuch und der Zugversuch liefern zwar für die kieferorthopädische Anwendung nicht so wichtig erscheinende Kennwerte. Sie können aber den Einfluß von verarbeitungstechnischen Fehlern auf das Festigkeitsverhalten des Kunststoffes leicht aufdecken und damit zur Qualitätssicherung beitragen. Die Härte gibt darüber hinaus über die zahntechnische Ausarbeitbarkeit des Werkstoffes Auskunft.

Die Kenntnis der Oberflächenhärte eines Kunststoffes könnte neben der der Ausarbeitbarkeit und Polierbarkeit auch Hinweise auf herstellbedingte Inhomogenitäten (Blasen, Poren u.a.) und dadurch auf die Gefahr der stofflichen und bakteriellen Reizung geben. Da es hierfür keine DIN-Prüfnorm gibt, haben wir nach einem von BEDNARZ beschriebenen Eindringtiefenmeßverfahren (1) orientierende Messungen durchgeführt.

Die Härte- und Oberflächenhärteprüfungen haben zusätzlich den Vorteil, daß sie oft ohne besondere Probenentnahme am Produkt selbst leicht und schnell durchführbar sind. Sie gelten als „bedingt zerstörungsfreie“ Prüfverfahren.

Außer mechanisch-technologischen Kennwerten wie Festigkeit und Härte können auch andere, physikalische, chemische und biologische Kennwerte für einen Werkstoff anhand von DIN-Normvorschriften gemessen werden (10, 11, 12, 14, 15, 16, 20). Von den zahlreichen Möglichkeiten haben wir für die Prüfung des Orthocryl^(R)-Kunststoffes noch zwei weitere Prüfverfahren ausgewählt.

Die Bestimmung der Formbeständigkeit in der Wärme nach MARTENS (DIN 53458) gibt für die maximale Gebrauchstemperatur eines Kunststoffes Anhaltspunkte (10, 20). Dies erscheint uns deshalb wichtig, weil die Behandlungsgeräte im Mund beim Genuß heißer Speisen und Getränke oder beim Reinigen mit heißem Wasser bis zu einer Temperatur von 65 °C beansprucht werden (44).

Mittels kalorimetrischer Prüfung wollten wir letztlich eine neue Möglichkeit der Restmonomergehaltbestimmung erproben. Der Restmonomergehalt beeinflusst bekanntlich die Festigkeitseigenschaften eines Kunststoffes. Mit steigendem Gehalt nimmt die Elastizität zu und die Härte ab (3, 25, 32). Darüber hinaus wird er oft in der Fachliteratur mit stofflicher Reizung in Zusammenhang gebracht (15, 16, 22, 27, 28).

Zu 2) Zwar erleichtert die Anwendung von DIN-Prüfnormen für Kunststoffe bei den zahnärztlichen Kunststoffen die Vergleich- und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse von verschiedenen Autoren, garantiert diese aber nicht. Die Vergleichbarkeit verschiedener Prüfergebnisse bleibt weiterhin aus mehreren Gründen problematisch:

- a) Die Normvorschriften ändern sich von Zeit zu Zeit (10, 11, 12, 16).
- b) Die Abmessungen der Prüfkörper sind nicht einheitlich (2, 15, 48, 49):
- c) Die Herstellung der Prüfkörper ist unterschiedlich. Diese werden in Metall- oder in Gipsformen, einzeln oder durch Zersägen, mit oder ohne Nachbearbeitung hergestellt. Die Polymerisationsverfahren und die Polymerisationsbedingungen sind verschieden (2, 5, 15, 21, 24, 26, 33, 35, 36, 49).
- d) Die Prüfkörper werden bis zur Messung in verschiedenen Milieus (Wasser, Reinigungsmittel, Raumluft, Exsiccator) und bei unterschiedlichen Temperaturen gelagert. Die von DIN vorgeschriebene Lagerung von mindestens 16 Stunden bei Normalklima 23/50 (DIN 50 014) wird oft nicht eingehalten (2, 5, 20, 21, 24, 26, 33, 35, 36, 49).
- e) Die Prüfungen erfolgen im Wasser und in der Luft bei verschiedenen Temperaturen oder im Normalklima 23/50 (2, 5, 20, 21, 24, 26, 33, 35, 36, 49).
- f) Die Meßwerte für Kunststoffe unterliegen großer Streuung.

Der erste Grund ist bedingt durch den technischen Fortschritt. Die Punkte b) - e) zeigen dagegen das Bestreben mancher Autoren, durch Abweichungen von den für technische Kunststoffe geltenden DIN-Prüfvorschriften praxisgerechtere Prüfbedingungen zu erreichen. Die Streuung der Meßwerte bei Kunststoffen hat ihrerseits mehrere Ursachen. Sie ist auf die Rohstoffherstellung einerseits und auf die Verarbeitungs-, Umwelt- und Prüfbedingungen andererseits zurückzuführen (20). Geringfügige Änderungen

bei der Herstellung einzelner Prüfkörper wirken sich bei Kunststoffen deutlicher auf die Prüfwerte aus als bei anderen Werkstoffen (16). Darüber hinaus ist die zeit-, temperatur- oder belastungsabhängige Änderung der Kunststoffeigenschaften durch innere Umlagerungen statistischer Art.

Zu diesen Schwierigkeiten kommt noch die spezielle Problematik des Pulver-Flüssigkeits-Verfahrens, besonders der Sprühtechnik (15, 16, 49). Bei der Sprühtechnik werden nämlich Pulver und Flüssigkeit schichtweise in sog. „freier Dosierung“ aufgetragen. Daher sind lokale Abweichungen vom optimalen Mischungsverhältnis und Polymerisationsgrad in den einzelnen und zwischen verschiedenen Prüfkörpern unvermeidlich. So haben die zahntechnischen PMMA-Kunststoffe ein niedrigeres Molekulargewicht und daher schlechtere mechanische Kennwerte als die industriellen (3). Neben dem Mischungsverhältnis beeinflussen auch Faktoren wie Größe der Pulverkörner und deren Verteilung, Druckanwendung bei der Aushärtung usw. die mechanische Festigkeit (4, 43).

Mit Vorbehalt werden daher in Tabelle 4 die uns bekannten Prüfwerte für die Orthocryl^(R)- und Kallocryl^(R) A-Kunststoffe sowie die entsprechenden Richtwerte für die technischen PMMA-Kunststoffe zusammengefaßt. Kallocryl^(R) A ist ein Kaltpolymerisat der Fa. Schönert, Leipzig, auf PMMA-Basis. Er ist wie Orthocryl^(R) ein kieferorthopädischer Kunststoff (5, 18).

Tabelle 4: Prüf- oder Richtwerte für PMMA-Kaltpolymerisate
und für technische Kunststoffe

Prüfmaterial	Prüfverfahren	Normvorschrift	Eigenschaft	Prüf- od. Richtwert	Liter.	Bemerkungen
Orthocryl (R)	Dauerbiegeversuch	DIN 50 100	Dauerbiegefestigkeit	120 kp/cm ²	(26)	Sprühtechnik, offene Metallsform, Härtung in Polycylav-Druckgefäß, Temperatur: 32°C, Druck: 2,2 at, Zeit: 30 min, Nachbearbeitung der Wasseroberseite.
	Biegeversuch	keine Angabe	Elastizitätsmodul	22 900 kp/cm ²		
	Biegeversuch (Dynastac)	DIN 53 432 51 230	Biegefestigkeit	530 - 890 (780) kp/cm ²		
	Schlagbiegeversuch (Dynastac)	DIN 53 453 51 230	Schlagarbeit	1,6 - 1,9 (1,7) kpcm		
			Schlagzähigkeit	4,6 - 6,4 (5,6) kpcm/cm ²		
	Härteprüfung	DIN 53 456	Kugeldruckhärte (60 sec)	11,8 kp/mm ²		
Orthocryl (R)	Bestmonomergehalt (analyt.)	--	Bestmonomergehalt	13,4%	(33)	Modellierertechnik, Gießform, Härtung in Polycylav-Druckgefäß, Temperatur: 33°C, Druck: 2,2 at, Zeit: 30 min.
	UV-Beststrahlung	--	Farbbeständigkeit nach 10 Std.	Verfärbung		
	Biegeversuch	keine Angabe	Biegemoment	31,5 - 32,5 (32) kpcm		
	Schlagbiegeversuch (Dynastac)	keine Angabe	Schlagarbeit	7,4 - 9,7 (8,6) kpcm		
	Oberflächenhärteprüfung	keine Angabe	Shore-Härte	56		
Kalloacryl (R) (AS/AP)	Biegeversuch	keine Angabe	Biegefestigkeit	991 / 1015 kp/cm ²	(5)	Modellierertechnik, Metallform, Härtungstemperatur: 20°C, Druck: 2000 p, Zeit: 1 Std.
	Schlagbiegeversuch	keine Angabe	Schlagzähigkeit	3,9 - 4,0 kpcm/cm ²	(5)	
	Zugversuch	keine Angabe	Zugfestigkeit	6,7 kp/mm ²	(18)	
	Härteprüfung	keine Angabe	Vickers-Härte	11,9 kp/mm ²	(18)	
	Dauerbiegeversuch	DIN 50 100	Zeit-schwingfestigkeit	11 - 12 N/mm ²	(20)	keine Angaben über die Verarbeitung.
PMMA-Kunststoffe	Zugversuch	DIN 53 457	Elastizitätsmodul	2700 - 3200 N/mm ²	(13)	
	Biegeversuch	DIN 53 452	Biegefestigkeit	100 - 140 N/mm ²	(2)	
	Schlagbiegeversuch	DIN 53 453	Schlagzähigkeit	18 kpcm/cm ²	(13)	
	Zugversuch	DIN 53 455	Zugfestigkeit	50 - 77 N/mm ²	(13)	
	Härteprüfung	DIN 53 456	Kugeldruckhärte (10 sec)	180 - 200 N/mm ²	(13)	
	Formbeständigkeit in der Wärme	DIN 53 458	Martens-Temperatur	70 - 105°C	(20)	

3. MATERIAL UND METHODIK

3.1. Untersuchungsmaterial und Verarbeitung

3.1.1 Orthocryl^(R)-Kunststoff (7, 8)

Das Untersuchungsmaterial dieser Arbeit, der Orthocryl^(R)-Kunststoff, wurde 1964 von der Fa. Dentaureum, Pforzheim, ursprünglich für die Kieferorthopädie zur Anfertigung von Plattenapparaturen entwickelt. Aufgrund seiner Eigenschaften und rationellen Verarbeitungsweise fand Orthocryl^(R) auch in der Zahnersatzkunde Eingang. Hier verwendet man ihn als Unterfütterungs-, Ergänzungs- und Reparaturmaterial. Der Orthocryl^(R)-Kunststoff ist ein Kaltpolymerisat auf PMMA-Basis, bestehend aus Polymerpulver und Monomerflüssigkeit. Über die chemische Zusammensetzung sowie über Hilfs- und Zusatzstoffe waren nähere Angaben von der Herstellerfirma nicht zu erhalten. Die Auswahl der Farben richtet sich nach dem Verwendungszweck. Für die Prothetik wird Orthocryl^(R) als rosa eingefärbtes Pulver und als klare Flüssigkeit angeboten. Zur kieferorthopädischen Verwendung lag es zunächst als rosa-transparente oder klare Flüssigkeit und als weißes Pulver vor. Es standen zusätzlich rote, grüne und blaue Farbkonzentrate zur individuellen Einfärbung zur Verfügung. Seit 1979 bietet der Hersteller außerdem noch farbige Orthocryl^(R)-Flüssigkeiten (rot, grün, blau, gelb) und auch ein gelbes Farbkonzentrat an.

Tabelle 5 enthält Angabe über die verwendeten Materialien der vorliegenden Arbeit.

3.1.2 Orthocryl^(R)-Sprühtechnik

Der Orthocryl^(R)-Kunststoff läßt sich mit beiden für die Verwendung von Kaltpolymerisaten bekannten Methoden (Sprüh- und Modelliertechniken) verarbeiten. Für die Anfertigung von herausnehmbaren kieferorthopädischen Behandlungsgeräten hat sich jedoch die Orthocryl^(R)-Sprühtechnik besser bewährt (7, 8). Durch das druckfreie Auftragen des Kunststoffpulvers und

Material	Hersteller	Chargen- nummer	Anwendung
Untersuchungsmaterial:			
1 a) Orthocryl ^(R) -Pulver, klar	Dentaurum, Pforzheim	950	Material der Prüfkörper
1 b) Orthocryl ^(R) - Flüssigkeit, rosa-transparent	dito	0281	dito
Hilfsmaterialien:			
2) Isoliermittel	Dentaurum, Pforzheim	0380	Gipsmodell- isolierung
3) Radipur ^(R) , synthet. Hartgips, weiß	dito	635	Herstellung der Prüfkörper- Negativform
4 a) Silikonkautschuk RTV - M457	Wacker-Chemie, München	7709	dito
4 b) Härter T 37	dito	2922	dito
5) Moldano Modellhartgips	Bayer, Leverkusen	12732 G	Material der Negativform

Tabelle 5: Untersuchungs- und Hilfsmaterialien

der Monomerflüssigkeit werden Beschädigung und Lageänderung der Verankerungen von aktiven und passiven Hilfsteilen vermieden. Pulver und Flüssigkeit werden aus kleinen Plastiksprühflaschen schichtweise auf das isolierte Gipsmodell aufgetragen. Sobald das Pulver die Flüssigkeit vollständig aufgesaugt hat, sprüht man die nächste Pulverschicht auf. Wenn die gewünschte Schichtstärke für den Aufbau erreicht und die Oberfläche nicht mehr feuchtglänzend ist, kommt das Modell mit dem Aufbau sofort in das Überdruckgefäß zum Aushärten. Damit die Kunstschoffschicht

nicht zu feucht in das Überdruckgefäß gelangt, schlägt die Herstellerfirma ein Übersprühen des Aufbaus zum Abschluß mit Pulver vor. Durch diesen „Löschblatteffekt“ soll die überschüssige Flüssigkeit beseitigt werden.

Die Polymerisation der in der Sprühtechnik angebrachten Kunststoffschicht erfolgt im Wasserbad bei Überdruck. Auf diese Weise wird die Reaktionswärme abgeleitet und der Siedepunkt des Monomers infolge des Überdrucks erhöht. Der vom Wasser übertragene Druck bewirkt weiterhin das Verdichten des Kaltpolymerisates Orthocryl^(R). So erhält man einen blasen- und porenfreien Kunststoff nach dem Aushärten. Die Herstellerfirma Dentaaurum empfiehlt für die Polymerisation des Orthocryl^(R)-Kunststoffes folgende Bedingungen:

Wassertemperatur: 35 - 40 °C

Überdruck: 2,2 bar

Aushärtungszeit: 30 Minuten.

Für die Polymerisation von Orthocryl^(R) bietet der Hersteller zwei Geräte an. Das Polyclav^(R)-Polymerisationsüberdruckgefäß kann bis zu einem zulässigen Betriebsdruck von 2,5 bar und bis zur maximalen Betriebstemperatur von 50 °C angewendet werden (6). Das Gefäß entspricht den Sicherheitsvorschriften des TÜV, und seine Handhabung ist leicht. Der Wasserspiegel soll 3 - 5 cm unterhalb des Randes liegen. Polyclav^(R) hat einen Inhalt von 4 Liter, es ist aus Aluminium mit Innenbeschichtung aus Teflon. Die Dentaaurum-Wärmeplatte dient zur Einhaltung der erforderlichen Wassertemperatur von 35 - 40 °C (9). Sie hat einen elektronischen Temperaturregler und eine Heizleistung von 125 Watt. Durch diese geringe Leistung wird eine Überwärmung des Wassers ausgeschlossen. Eine höhere Polymerisationstemperatur als 50 °C würde die Eigenschaften des Orthocryl^(R)-Kunststoffes negativ beeinflussen.

3.1.3 Herstellung der Prüfkörper

Die Prüfkörper für die werkstoffkundlichen Untersuchungen haben wir mit der Sprühtechnik hergestellt. Dabei wurde besonderer Wert auf die praxisgerechten Bedingungen gelegt, und die häufigsten Fehlerquellen dieser

Technik (s. a. Tab.3) wurden bei den einzelnen Herstellvarianten mit berücksichtigt.

Zur rationellen und gleichmäßigen Herstellung von Prüfkörpern haben wir zunächst Gipsnegativformen mit den erforderlichen Hohlräumen der Prüfkörper für die verschiedenen Untersuchungen angefertigt.

Die Negativformen wurden auf folgende Weise hergestellt:

- 1) Anfertigen einer planen Metallplatte mit angeschraubten DIN-Prüfkörpern aus Kunststoff (Formpreßteile, Fa. Siemens, München) und mit angeschraubten und abgeschrägten Metallplatten.
- 2) Abdruck mit Radipur^(R)-Hartgips in einem mit Paraffinöl isolierten Kunststoffgefäß.
- 3) Entformen.
- 4) Zwei Abdrücke von der Gipsform mit Silikonkautschuk RTV-M457 (Härter T 37) in einem mit Paraffinöl isolierten Metallgefäß.
- 5) Entformen.
- 6) Herstellung von zwölf Negativformen aus Moldano Modellhartgips (3 Vol. Teile Gips + 1 Vol. Teil Leitungswasser, 10 sec per Hand, 30 sec im Vakuumrührgerät angerührt) in den Silikonkautschukformen.

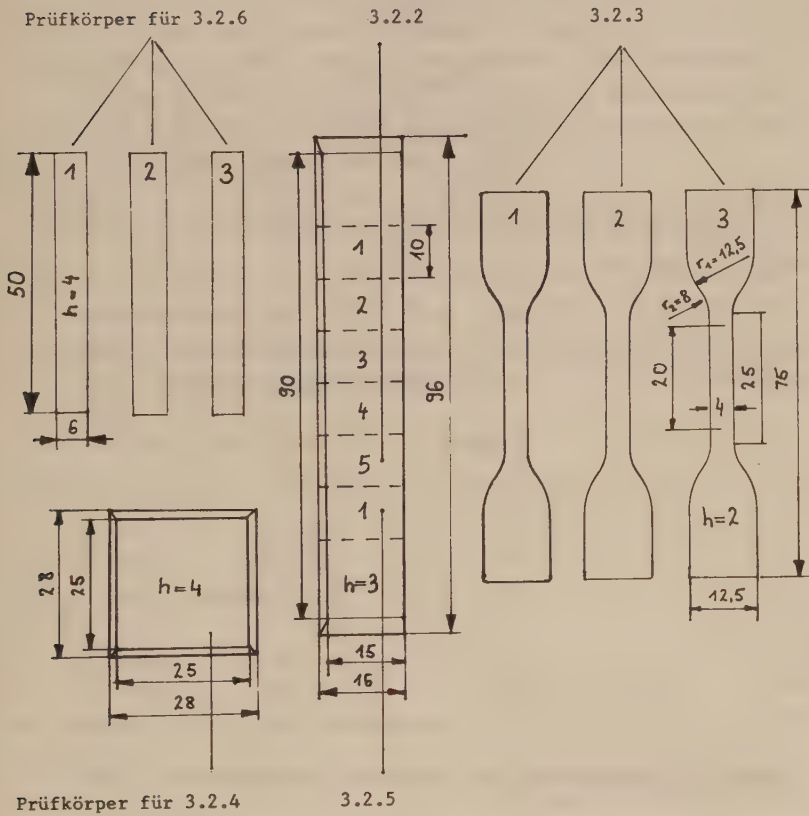
Die Negativformen wurden eine Woche im Technikerlabor gelagert. Anschließend haben wir die Kunststoffprüfkörper in den Hohlräumen der Gipsformen unter verschiedenen Verarbeitungsbedingungen hergestellt.

Die Prüfkörper „A“ haben wir nach den von der Fa. Dentaureum empfohlenen Arbeitsschritten und Aushärtungsbedingungen wie folgt angefertigt:

- 1) Entlüften der Gipsform im Polyclav^(R)-Druckgefäß. Einstellungen: Temperatur $40 \pm 3^{\circ}\text{C}$, Druck 2,0 - 2,2 bar, Zeit 10 min, Wasserspiegel 4 cm unterhalb des Randes, Abstand der Gipsform von der Bodenplatte 2 cm.
- 2) Trocknen der Gipsform durch Abwischen mit einem Papierhandtuch und Anblasen mit Preßluft (20 sec).
- 3) Isolieren der Prüfkörper-Hohlräume durch Verstreichen von zwei bis drei Tropfen Isoliermittel mit einem Pinsel.

- 4) Trocknen des Isoliermittels (10 min, Raumtemperatur).
 - 5) Aufsprühen von Orthocryl^(R)-Pulver und -Flüssigkeit in wechselnder Folge in die Hohlräume der Gipsform (stets die gleiche Reihenfolge, angefangen bei den tiefsten Hohlräumen, ca. 1 mm Schichtstärke auf einmal).
 - 6) Abstreifen des Orthocryl^(R)-Überschusses mit einer Glasplatte (einmal in der Längsrichtung der Gipsform).
 - 7) Trocknen von Orthocryl^(R), bis die Oberfläche matt ist (ca. 1 min, Raumtemperatur).
 - 8) Aushärten von Orthocryl^(R) in Polyclav^(R)-Überdruckgefäß. Einstellungen: Zeit 30 min, sonst wie bei 1.
 - 9) Entformen (sofort nach dem Aushärten).
 - 10) Beschriften der Prüfkörper mit einem Filzstift.
 - 11) Entfernen der Kunststoffbahnen an der Wasserseite der Prüfkörper und Glätten der Kanten mit Schmirgelleinen (Körnung 400, Prüfkörper befeuchtet). Zersägen der Kunststoffplatte unter Wasserkühlung (siehe Abb. 1, unterbrochene Linie) zur Herstellung der Prüfkörper für den Schlagbiegeversuch und für die Oberflächenhärteprüfung sowie Glätten der Kanten.
 - 12) Lagerung der Prüfkörper: drei Wochen im Technikerlabor und anschließend bis zur Messung im Normalklima 23/50 (DIN 50 014).
- Abmessungen, Anzahl und Numerierung der Prüfkörper sind aus Abbildung 1 zu entnehmen.
- Bei der Herstellung der Prüfkörper „B“ - „F“ haben wir Änderungen in der Herstellungsweise von Prüfkörper „A“ vorgenommen, die in Tabelle 6 aufgeführt sind.
- Bei den Prüfkörpern „G 1“ - „G 6“ haben wir lediglich die Aushärtungsbedingungen (Arbeitsschritt 8) variiert (s. Tabelle 7).

Abbildung 1: Abmessung, Anzahl und Numerierung der Prüfkörper



Prüfkörper	Abweichung	Arbeitsschritte
B	kein Entlüften	3.- 12.
C	kein Isolieren	1.- 2., 5.- 12.
D	kein Trocknen von Orthocryl(R)	1.- 6., 8.- 12.
E	Überlanges Trocknen von Orthocryl(R)	1.- 6., 7. 45 min länger, 8.- 12.
F	simuliertes Einsetzen von weiteren Arbeiten in das Polyclav(R)- Druckgefäß	1.- 7., bei 8. nach je- weils 5 min Öffnen und Schließen von Polyclav(R), 9.- 12.

Tabelle 6: Herstellweise der Prüfkörper „B“ - „F“

Prüfkörper	Aushärtungsbedingungen		
	Temperatur in °C	Druck in bar	Zeit in min
G 1	20	2,0 - 2,2	30
G 2	50 *	2,0 - 2,2	30
G 3	40	ohne Überdruck	30
G 4	40	2,5 *	30
G 5	40	2,0 - 2,2	10
G 6	40	2,0 - 2,2	90

* Maximale Betriebstemperatur bzw. zulässiger Betriebsüberdruck für Polyclav(R)-Überdruckgefäß.

Tabelle 7: Aushärtungsbedingungen bei den Prüfkörpern „G 1“ - „G 6“

Abschließend sei noch erwähnt:

- a) Jede Gipsnegativform wurde nur einmal verwendet.
- b) Auf die Vergütung der Oberfläche durch Schleifen und Polieren wurde bewußt verzichtet. Die Wärmebildung durch rotierende Instrumente und das Abtragen der Außenschicht würden das innere Gleichgewicht des Kunststoffes stören, seine werkstofftechnischen Eigenschaften und die Form verändern (15, 16, 21). Zur Vermeidung der Kerbwirkung bei Schlagbiege- und Zugversuchen wurden aber die Kanten der Prüfkörper durch Schleifen geglättet (DIN 53 435, 53 455).
- c) Vorversuche zur Übung der Sprüh- und Meßtechnik und zur Ermittlung der optimalen Meßeinstellung der Prüfgeräte wurden vorgenommen.
- d) Bei den Schlagbiege- und Härteprüfungen sowie bei der Bestimmung der Formbeständigkeit in der Wärme lag die Seite der Kunststoff-Prüfkörper der beanspruchenden Kraft gegenüber, die sich beim Aushärten des Kunststoffes in der einseitig offenen Gipsform unten befand (Gipsseite).

3.2. Methodik

3.2.1 Optische Kontrolle

Die Prüfkörper wurden nach der Herstellung optisch kontrolliert. Weiterhin wurde vermerkt, wenn das Entformen nach der Kunststoffhärtung problematisch war und dabei die Gipsnegativform beschädigt wurde.

3.2.2 Schlagbiegeversuch

Prüfvorschrift: DIN 53 435: Biegeversuch und Schlagbiegeversuch an Dynstat-Probekörpern (April 1977) (10).

1) Physikalische Grundlagen

Der Schlagbiegeversuch nach der obengenannten Norm prüft das Verhalten von Dynstat-Probekörpern bei bestimmter Schlagbiegebeanspruchung mit dem Dynstat-Gerät. Er dient der Beurteilung der Sprödigkeit oder der Zähigkeit von Kunststoffen innerhalb der durch die Prüfbedingungen gegebenen Grenzen.

Die Schlagzähigkeit (a_n) ist die vom nicht gekerbten Probekörper verbrauchte Schlagarbeit, bezogen auf den Querschnitt des Probekörpers vor dem Versuch.

$$a_n = \frac{A_n}{b \cdot h} \left(\frac{\text{Nmm}}{\text{mm}^2} = \frac{\text{kJ}}{\text{m}^2} \right)$$

A_n : die vom Probekörper verbrauchte Schlagarbeit in Nmm

b : Breite des Probekörpers in mm

h : Dicke des Probekörpers in mm.

Spröde Stoffe besitzen eine geringe Schlagzähigkeit.

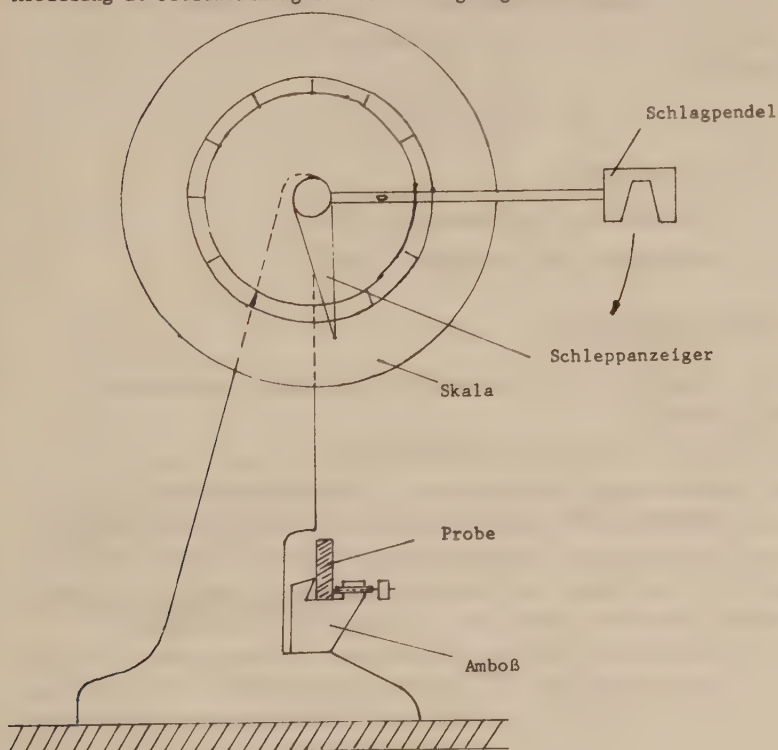
2) Versuchsdurchführung

Gerät: Dynstat-Gerät nach DIN 51 230, Karl Frank GmbH, Weinheim-Birkenau, Typ 53 573.

Prüfkörper: Dynstat-Prüfkörper nach DIN 53 435: $15 \times 10 \times 3 \text{ mm}$ ($1 \times b \times h$).

Das Schlagpendel (0,5 J) des Prüfgerätes wurde ausgelenkt und in 90° Stellung in einen Klinkenhebel eingerastet. Der Prüfkörper wurde in den Amboß des Gerätes senkrecht eingespannt. Durch Anheben des Klinkenhebelkopfes wurde das Pendel ausgelöst. Seine Schlagnase traf an definierter Stelle (Schlagbiegeabstand nach DIN 51 230) auf die frei nach oben stehende Hälfte des Prüfkörpers, brach ihn und schwang mit Energieverlust weiter. Die dabei verbrauchte Schlagarbeit konnte mittels Schleppanzeiger direkt abgelesen werden. Die Schlagzähigkeit wurde aus der Schlagarbeit unter Berücksichtigung des Prüfkörperquerschnittes errechnet. Abbildung 2 zeigt die Prüfanordnung.

Abbildung 2: Prüfanordnung für den Schlagbiegeversuch



3.2.3 Zugversuch

Prüfvorschrift: DIN 53455: Zugversuch (April 1968) (10).

1) Physikalische Grundlagen

Der Zugversuch nach dieser Norm prüft das Verhalten von Kunststoffen bei einachsiger Beanspruchung auf Zug. Die ermittelten Kennwerte dieses Versuches ergeben wichtige Einblicke in das Festigkeits- und Dehnungsverhalten der Kunststoffe.

Die Zugfestigkeit (δ_B) ist die Zugspannung bei Höchstkraft. Unter Zugspannung versteht man die auf den kleinsten gemessenen Anfangsquerschnitt des Probekörpers bezogene Kraft zu jedem Zeitpunkt des Versuches, das heißt, die Veränderung des Querschnittes wird nicht berücksichtigt.

$$\delta_B = \frac{F_{\max}}{b_0 \cdot h_0} \quad \left(\frac{N}{\text{mm}^2} \right)$$

$F_{\max}$: Höchstkraft in N

b_0 : Anfangsbreite des Probekörpers in mm

h_0 : Anfangsdicke des Probekörpers in mm

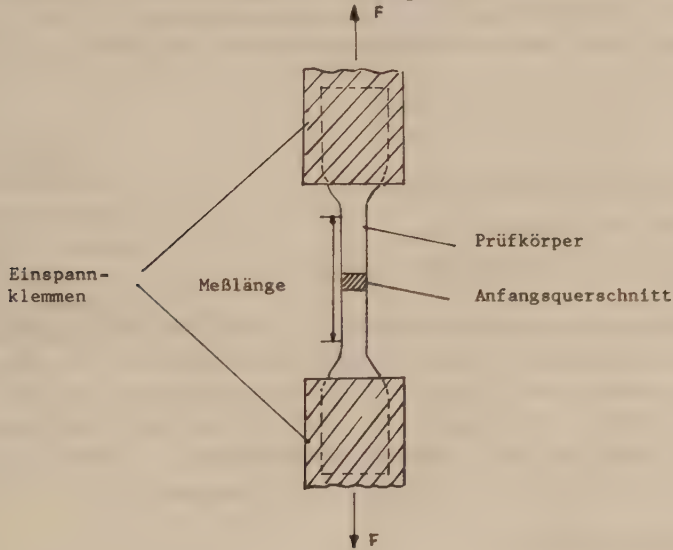
2) Versuchsdurchführung

Gerät: Zugprüfmaschine, Otto Wolpert-Werke GmbH, Ludwigshafen, Typ ZR 60/300.

Prüfkörper: Normstab S 2 nach DIN 53 504.

Der Prüfkörper wurde an beiden Enden in die Einspannklemmen des Gerätes eingespannt. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 50 mm/min. Nach Reißen des Prüfkörpers zeigte ein Schleppzeiger die Höchstkraft direkt an. Diese Kraft bezogen auf den Anfangsquerschnitt ergibt den Zugfestigkeitswert. Die Prüfanordnung ist auf Abbildung 3 dargestellt.

Abbildung 3: Prüfanordnung für den Zugversuch



3.2.4 Härteprüfung durch Eindruckversuch

Prüfvorschrift: DIN 53456: Härteprüfung durch Eindruckversuch
(Januar 1973) (10).

1) Physikalische Grundlagen

Die Härteprüfung nach der obengenannten Norm ist ein „bedingt zerstörungsfreies“ Prüfverfahren. Sie dient zur Bestimmung der Kugeldruckhärte von Kunststoffen.

Die Kugeldruckhärte (H) ist der Quotient aus Prüfkraft und Fläche des Eindrucks. Der Eindruck entsteht unter einer Metallkugel von 5 mm Durchmesser nach bestimmter Belastungszeit mit der Prüfkraft.

$$H = \frac{1}{d \cdot \pi} \cdot \frac{F_r}{h_r} \left(\frac{N}{mm^2} \right)$$

F_r : reduzierte Prüfkraft in N

d : Kugeldurchmesser = 5 mm

h_r : reduzierte Eindringtiefe = 0,25 mm.

Die reduzierte Prüfkraft bedeutet die Kraft, bei der die Eindringtiefe gleich der zweckmäßig festgelegten reduzierten Eindringtiefe ist. Sie wurde eingeführt, damit in der Härteskala der Übergang von einer Prüfkraft zur anderen fast stufenlos wird. Die Eindringtiefe wird bei Kunststoffen - wegen der hohen elastischen Rückfederungen im Gegensatz zu Metallen - unter Last nach festgelegten Zeiten gemessen.

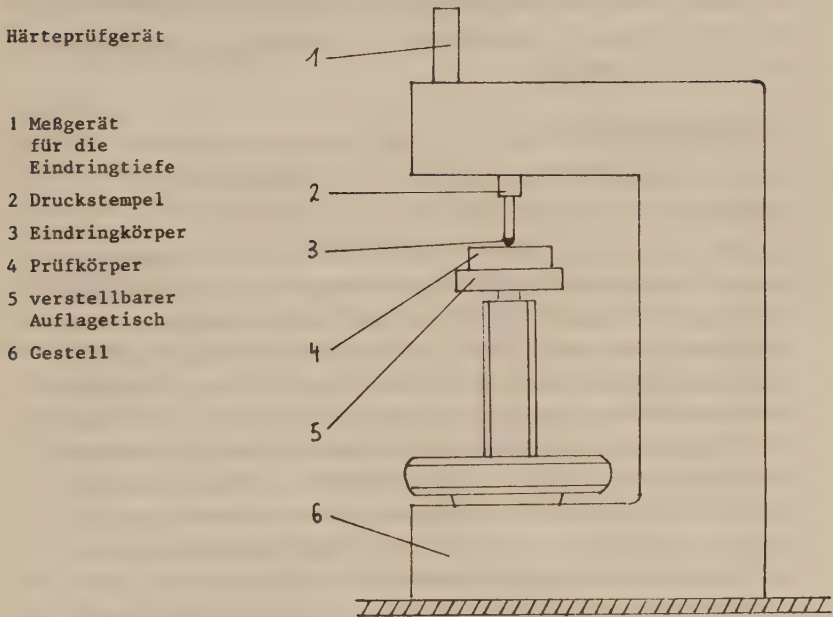
2) Versuchsdurchführung

Gerät: Härteprüfgerät, Zwick & Co. KG, Einsingen, Typ 3106.

Prüfkörper: 25 x 25 x 4 mm (l x b x h).

Der Prüfkörper wurde mit Epoxidkleber auf eine Glasplatte aufgeklebt. Damit wurde sein sattes Aufliegen gewährleistet und die Möglichkeit seiner Verbiegung während des Versuches ausgeschaltet. Die zu prüfende Fläche (Gipsseite) lag senkrecht zur Druckrichtung. Etwa 5 sec nach Aufbringen einer Vorkraft von 9,81 N auf die Oberfläche des Prüfkörpers wurde die Anzeige des Meßgerätes für die Eindringtiefe auf Null gestellt. Danach wurde die Kraft innerhalb von 2 sec um die Prüfkraft von 357,9 N erhöht. Nach 30 sec wurde die Eindringtiefe abgelesen. An jedem Prüfkörper wurden zehn Messungen durchgeführt, wobei der Mittenabstand zweier Abdrücke mindestens 5 mm betrug. Aus den Meßwerten der Eindringtiefen für den einzelnen Prüfkörper wurden anhand einer Tabelle in der entsprechenden DIN-Prüfvorschrift die Kugeldruckhärten entnommen. Abbildung 4 zeigt die Prüfanordnung.

Abbildung 4: Prüfanordnung für die Härteprüfung



3.2.5 Oberflächenhärteprüfung

Prüfvorschrift: Eindringtiefenmeßverfahren nach Bednarz (1).

1) Physikalische Grundlagen

Die Härteprüfung von Kunststoffen durch Eindruckversuch (3.2.4) entspricht im Hinblick auf ihre Belastungsgröße dem Makrohärte-Prüfverfahren in der Metallprüfung. Den Kleinlast- und Mikrohärteprüfungen

von Metallen entsprechende Normvorschriften für Kunststoffe existieren jedoch nicht. Mit dem nicht genormten Eindringtiefenmeßverfahren nach Bednarz können im Gegensatz zum Eindruckversuch Inhomogenitäten im Kunststoff erfaßt werden.

2) Versuchsdurchführung

Gerät: Prototyp der Firma Wazau Meß- + Prüftechnik, Berlin.

Prüfkörper: 15 x 10 x 3 mm (l x b x h).

Wie bei 3.2.4 wurde der Prüfkörper auch bei diesem Versuch auf eine Glasplatte aufgeklebt. Als Eindringkörper wurde hier anstelle einer Metallkugel ein Diamant in der Form eines einfachen Satteldaches mit einem Dachflächenwinkel von 45° und einer Dachkantenlänge von 0,4 mm sowie einer Dachkantenabrundung von ca. 5 μ m verwendet. Die Gipsseite des Prüfkörpers lag parallel zur Dachkante des Diamants. Nach etwa 10 sec Belastung mit einer Vorkraft von ca. 0,3 N wurde die Prüfkraft von 5 N hydraulisch gebremst aufgebracht. Die von einem speziellen Wegaufnehmer erfaßten Werte wurden nach elektronischer Verstärkung durch eine Meßbrücke registriert. Zur kurvenmäßigen Erfassung des Zeit-Eindringtiefen-Verlaufes diente ein Einkanalschreiber. Nach 30 sec wurde die Eindringtiefe aus dem vom Schreiber gezeichneten Diagramm abgelesen. An einem Prüfkörper wurden 10 Messungen durchgeführt. Der Abstand zweier Abdrücke betrug ca. 0,5 mm..

3.2.6 *Bestimmung der Formbeständigkeit in der Wärme nach Martens*

Prüfvorschrift: DIN 53 458: Bestimmung der Formbeständigkeit in der Wärme nach Martens (Juli 1968) (10).

1) Physikalische Grundlagen

Die Prüfung dient zur Bestimmung der Formbeständigkeit von steifen Probekörpern, die bei Biegebeanspruchung zunehmend erwärmt werden.

Die Formbeständigkeit in der Wärme nach Martens gibt Anhaltspunkte, bis zu welcher Temperatur ein Probekörper seine Form unter einer bestimmten Biegebeanspruchung weitgehend behält. Sie ist gekennzeichnet

durch die Temperatur, bei welcher der zunehmend erwärmte Probekörper unter Krafteinwirkung eine bestimmte Durchbiegung erreicht.

2) Versuchsdurchführung

Geräte:

1. Formbeständigkeits-Prüfgerät, Zwick & Co. KG, Einsingen, Typ 4202/3.
2. Umluftwärmeschrank, Heraeus GmbH, Hanau, Typ KPM/KPV.

Prüfkörper: Normkleinstab nach DIN 53 453: 50 x 6 x 4 mm (l x b x h).

Der Prüfkörper wurde senkrecht in die Einspannvorrichtung des Prüfgerätes eingesetzt. Mit einem verschiebbaren Gewicht von 0,981 N wurde auf dem Hebelarm (Markierung 0,1) ein konstantes Biegemoment von 90 Nmm eingestellt. Die Anzeigeeinrichtung des Gerätes wurde so eingestellt, daß das Absinken des Hebelarmes um 6 mm ein optisches und akustisches Signal auslöste. Das Gerät wurde in einen Umluftwärmeschrank gestellt. Mit dem Einschalten des Wärmeschranks stieg die Temperatur automatisch je Stunde um 50°C stetig ab Raumtemperatur an. Es wurde die Temperatur in °C beim Auftreten des Signals abgelesen. Diese nach Absinken des Hebelarmes um 6 mm gemessene Temperatur kennzeichnet die Formbeständigkeit in der Wärme nach Martens. Es wurden drei Prüfkörper der jeweiligen Herstellvarianten G1 - G6 gleichzeitig geprüft. Die Prüfanordnung ist auf Abbildung 5 dargestellt.

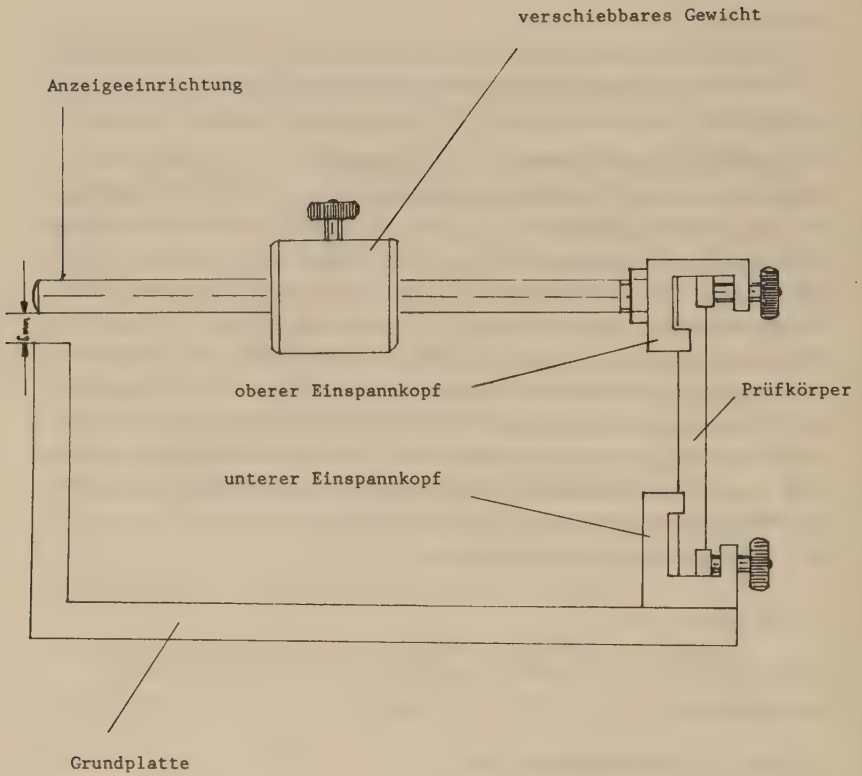
3.2.7 Kalorimetrie

Prüfvorschrift: Bedienungsanleitung des Perkin-Elmer-Differentialkalorimeters.

1) Physikalische Grundlagen (34)

Wenn ein Material seinen physikalischen Zustand ändert (z.B. Schmelzen, Umkristallisation) oder wenn es chemisch reagiert, wird dabei Wärme aufgenommen oder abgegeben. Viele dieser Vorgänge können durch einfache Temperaturerhöhung eingeleitet werden. Die Wärmemengen der physikalischen und chemischen Umwandlungen können mit der Methode der Differential Scanning Calorimetry (DSC) gemessen werden. Der Differentialkalorimeter

Abbildung 5: Prüfanordnung zur Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Martens



zeichnet den Wärmefluß zwischen einer Materialprobe und einer inerten Vergleichssubstanz auf, wenn beide erwärmt werden.

2) Versuchsdurchführung

Gerät: Differentialkalorimeter, Perkin-Elmer & Co. GmbH, Überlingen,
Typ DSC-2.

Probe: einige Milligramm Kunststoff.

Die Probe und die inerte Vergleichssubstanz wurden auf die Näpfchen des Kalorimeters gebracht. Die beiden Näpfchen wurden durch zwei individuelle Heizungen mit einer Geschwindigkeit von $20^{\circ}\text{C} / \text{min}$ in Argongasatmosphäre ansteigend erwärmt. Die Temperatur des Probennapfchens wurde durch die kontinuierliche und automatische Regulierung der Heizleistung immer gleich der des Vergleichsnapfchens gehalten. Ein der Differenz der Heizleistung zwischen Probe und Vergleich proportionales Signal wurde dabei von einem Schreiber gegen die Programmtemperatur aufgezeichnet. Da die Polymerisation von MMA ein exothermer Vorgang ist, weist ein exothermes Peak im Thermogramm auf das Vorhandensein von Restmonomer in der Probe hin.

4. ERGEBNISSE

Die Ergebnisse der verschiedenen werkstoffkundlichen Untersuchungen sind nachfolgend tabellarisch (Tabellen 8 - 14) zusammengestellt.

4.1. Optische Kontrolle

Herstell- variante	Prüfkörper	Gipsform
A	-	-
B	Blasen im Kunststoff	-
C	anhaftender Gipsbelag	Beschädigung beim Entformen
D	-	-
E	Blasen und Poren im Kunststoff	Beschädigung beim Entformen
F	-	-
G 1	Prüfkörper verbogen *	-
G 2	-	-
G 3	Blasen im Kunststoff	-
G 4	-	-
G 5	-	-
G 6	-	-

* Die Prüfkörper G 1 zeigen nach der Herstellung eine verbogene Form. Sie heben in ihrer Längsrichtung mit den Enden von der Gipsform ab. Die Verbiegung ist konvex zu der Gipsform und beträgt in Abhängigkeit von den Prüfkörperabmessungen 1 - 3 mm. Dabei spielt es keine Rolle, ob man bei der Prüfkörperherstellung den Orthocryl^(R)-Überschuß mit der Glasplatte in Längs- oder in Querrichtung der Körper abstreift.

Tabelle 8: Optische Kontrolle der Prüfkörper und der Gipsnegativform nach der Prüfkörperherstellung

4.2. Schlagbiegeversuch

Prüf- körper	Nr.	Breite in mm	Dicke in mm	Quer- schnitt in mm ²	Schlag- arbeit in J	Schlag- zähigkeit in kJ/m ²	Mittel- wert in kJ/m ²
A	1	10,15	2,97	30,15	0,165	5,5	5,3
	2	10,20	3,02	30,80	0,160	5,2	
	3	10,15	2,97	30,15	0,160	5,3	
	4	10,25	2,92	29,93	0,155	5,2	
	5	10,05	2,86	28,74	0,150	5,2	
B	1	10,05	2,97	29,85	0,110	3,7	3,6
	2	9,85	2,97	29,25	0,105	3,6	
	3	10,05	2,97	29,85	0,090	3,0	
	4	10,25	2,89	29,62	0,105	3,5	
	5	10,05	2,95	29,65	0,120	4,0	
C	1	10,00	2,99	29,90	0,110	3,7	4,2
	2	10,05	2,89	29,04	0,105	3,6	
	3	10,10	2,90	29,29	0,130	4,4	
	4	10,10	2,94	29,69	0,150	5,1	
	5	9,95	2,82	28,06	0,120	4,3	
D	1	10,05	3,09	31,05	0,150	4,8	5,4
	2	10,20	2,93	29,89	0,180	6,0	
	3	10,20	3,00	30,60	0,165	5,4	
	4	10,15	3,00	30,45	0,170	5,6	
	5	10,20	2,91	29,68	0,160	5,4	
E	1	10,05	2,82	28,34	0,110	3,9	3,2
	2	10,05	2,81	28,24	0,120	4,2	
	3	10,15	2,83	28,72	0,080	2,8	
	4	10,05	2,84	28,54	0,080	2,8	
	5	10,05	2,83	28,44	0,070	2,5	
F	1	10,00	2,98	29,80	0,085	2,9	3,9
	2	10,05	3,01	30,25	0,125	4,1	
	3	10,10	3,16	31,92	0,110	3,4	
	4	10,15	3,02	30,65	0,145	4,7	
	5	10,20	2,91	29,68	0,135	4,5	

Tabelle 9: Schlagzähigkeit
(Fortsetzung nächste Seite)

Prüf- körper	Nr.	Breite in mm	Dicke in mm	Quer- schnitt in mm ²	Schlag- arbeit in J	Schlag- zähigkeit in kJ/m ²	Mittel- wert in kJ/m ²
G1	1	10,00	2,99	29,60	0,155	5,2	5,1
	2	10,05	2,94	29,54	0,165	5,6	
	3	10,00	2,91	29,10	0,140	4,8	
	4	10,05	2,94	29,54	0,150	5,1	
	5	9,85	2,95	29,06	0,145	5,0	
G2	1	10,20	2,96	30,19	0,175	5,8	5,5
	2	10,20	3,06	31,21	0,170	5,4	
	3	10,25	3,01	30,85	0,170	5,5	
	4	10,25	2,95	30,24	0,160	5,3	
	5	10,25	2,94	30,14	0,165	5,5	
G3	1	10,00	2,94	29,40	0,090	3,1	2,8
	2	10,25	2,90	29,73	0,100	3,4	
	3	10,05	2,90	29,15	0,075	2,6	
	4	10,20	2,97	30,29	0,080	2,6	
	5	10,10	3,04	30,70	0,070	2,3	
G4	1	10,25	2,89	29,62	0,155	5,2	5,2
	2	10,05	2,89	29,04	0,140	4,8	
	3	10,15	2,88	29,23	0,160	5,5	
	4	10,00	2,90	29,00	0,135	4,7	
	5	10,25	2,92	29,93	0,175	5,8	
G5	1	10,20	2,90	29,58	0,080	2,7	3,2
	2	9,95	2,88	28,66	0,110	3,8	
	3	10,25	2,86	29,32	0,115	3,9	
	4	10,20	2,89	29,48	0,095	3,2	
	5	10,15	2,79	28,32	0,075	2,6	
G6	1	10,20	2,87	29,27	0,165	5,6	5,5
	2	10,15	2,84	28,83	0,185	6,4	
	3	10,05	2,87	28,84	0,170	5,9	
	4	10,10	2,92	29,49	0,145	4,9	
	5	10,10	2,92	29,49	0,135	4,6	

Fortsetzung der

Tabelle 9: Schlagzähigkeit

4.3. Zugversuch

Prüf- körper	Nr.	Breite in mm	Dicke in mm	Quer- schnitt in mm ²	Höchst- kraft in N	Zug- festigkeit in N/mm ²	Mittel- wert in N/mm ²
A	1	3,95	2,14	8,45	433	51,2	56,3
	2	3,92	2,01	7,88	444	56,3	
	3	3,85	1,97	7,58	466	61,5	
B	1	3,91	2,27	8,88	338	38,1	41,8
	2	3,93	2,28	8,96	391	43,6	
	3	3,91	2,27	8,88	387	43,6	
C	1	3,94	2,19	8,63	449	52,0	52,7
	2	3,94	2,20	8,67	439	50,6	
	3	3,96	2,17	8,59	478	55,6	
D	1	3,95	2,08	8,22	387	47,1	50,8
	2	3,91	2,17	8,48	434	51,2	
	3	3,94	2,10	8,27	447	54,1	
E	1	3,97	2,07	8,22	244	29,7	34,7
	2	3,89	2,05	7,97	313	39,3	
	3	3,87	1,95	7,55	265	35,1	
F	1	3,92	2,05	8,04	378	47,0	47,4
	2	3,94	2,19	8,63	413	47,9	
	3	3,99	2,36	9,42	445	47,2	
G1	1	3,91	2,07	8,09	460	56,9	56,5
	2	3,89	2,10	8,17	443	54,2	
	3	3,86	2,03	7,84	457	58,3	
G2	1	3,91	2,13	8,33	453	54,4	58,0
	2	3,92	2,17	8,51	528	62,0	
	3	3,91	2,02	7,90	455	57,6	
G3	1	3,95	2,17	8,57	318	37,1	44,2
	2	3,87	2,12	8,20	370	45,1	
	3	3,93	2,04	8,02	405	50,5	
G4	1	3,92	2,05	8,04	430	53,5	53,2
	2	3,92	2,07	8,11	403	49,8	
	3	3,89	2,04	7,94	448	56,4	
G5	1	3,92	2,08	8,15	475	58,3	53,3
	2	3,89	2,10	8,17	420	51,4	
	3	3,86	2,06	7,95	398	50,1	
G6	1	3,92	2,12	8,31	458	55,1	58,7
	2	3,90	2,05	8,00	502	62,8	
	3	3,94	2,07	8,16	474	58,1	

Tabelle 10: Zugfestigkeit

4.4. Härteprüfung durch Eindruckversuch

Prüf- körper	Eindringtiefe in μm					Kugeldruckhärte in N/mm^2					Mittelwert in N/mm^2
A	249	238	238	247	246	91,6	96,7	96,7	92,5	93,0	94,6
	240	240	242	240	245	95,7	95,7	94,8	95,7	93,4	
B	275	282	299	282	277	81,5	79,1	73,9	79,1	80,8	80,8
	265	260	283	276	275	85,1	87,0	78,8	81,2	81,5	
C	304	271	265	316	313	72,5	82,9	85,1	69,4	70,1	77,7
	283	294	292	260	281	78,8	75,4	76,0	87,0	79,5	
D	275	281	291	307	319	81,5	79,5	76,3	71,7	68,6	80,0
	268	273	271	256	266	84,0	82,2	82,9	88,6	84,7	
E	253	251	247	248	252	89,9	90,8	92,5	92,1	90,3	92,4
	240	254	244	243	241	95,7	89,4	93,9	94,3	95,2	
F	245	240	250	242	247	93,4	95,7	91,2	94,8	92,5	92,8
	252	245	240	246	257	90,3	93,4	95,7	93,0	88,2	
G1	245	238	241	253	250	93,4	96,7	95,2	89,9	91,2	93,6
	248	248	240	244	240	92,1	92,1	95,7	93,9	95,7	
G2	253	244	235	251	245	89,9	93,9	98,2	90,8	93,4	93,7
	247	240	241	240	250	92,5	95,7	95,2	95,7	91,2	
G3	253	256	256	268	256	89,9	88,6	88,6	84,0	88,6	89,7
	248	250	249	251	250	92,1	91,2	91,6	90,8	91,2	
G4	264	251	237	254	250	85,5	90,8	97,2	89,4	91,2	90,2
	263	250	242	255	260	85,9	91,2	94,8	89,0	87,0	
G5	249	245	245	252	249	91,6	93,4	93,4	90,3	91,6	92,1
	239	247	247	246	242	95,2	92,5	92,5	93,0	87,0	
G6	245	248	246	244	245	93,4	92,1	93,0	93,9	93,4	95,1
	234	235	239	236	239	99,3	98,2	95,2	97,7	95,2	

Tabelle 11: Kugeldruckhärte

4.5. Oberflächenhärteprüfung

Tabelle 12 zeigt zehn an dem Prüfkörper A ermittelte Meßwerte mit dem Eindringtiefenmeßverfahren nach Bednarz.

Prüfkörper	Nr.	Eindringtiefe in μm
A	1	6,0
	2	7,7
	3	7,1
	4	11,5
	5	11,3
	6	9,5
	7	8,3
	8	8,1
	9	12,2
	10	8,5

Tabelle 12: Eindringtiefen-Meßwerte

Wie aus der Tabelle ersichtlich wird, streuen die Meßwerte bei demselben Prüfkörper sehr stark. Die Streuung ist bedingt durch die Inhomogenitäten im Kunststoff (z.B. Blasen und Poren, lokale Strukturunterschiede). Die von diesen hervorgerufene störende Wirkung ist wegen der kleinen Abmessungen der Diamantspitze viel ausgeprägter als bei der Härteprüfung durch Eindruckversuch mit einer Metallkugel. Eine vergleichende Bewertung von unterschiedlich hergestellten Prüfkörpern erschien uns daher als wenig sinnvoll.

Um die Auswertung der Meßergebnisse von Festigkeitsprüfungen zu erleichtern, haben wir in Tabelle 13 die Mittelwerte der Schlagzähigkeit, Zugfestigkeit und Kugeldruckhärte für die verschiedenen Herstellvarianten zueinander in Relation gesetzt. Dabei wurden die Mittelwerte der Herstellvariante A als Referenz (100 %) betrachtet, da die Verarbeitungsbedingungen dieser Variante den Richtlinien des Kunststoffherstellers entsprechen. So kann der negative oder positive Einfluß der

Abweichungen von den Verarbeitungsrichtlinien sowie die negative Auswirkung der Verarbeitungsfehler aus der Tabelle prozentual abgelesen werden.

Prüfkörper	Schlagzähigkeit %	Zugfestigkeit %	Kugeldruckhärte %
A	100	100	100
B	68	74	85
C	79	94	82
D	102	90	85
E	60	62	98
F	74	84	98
G 1	96	100	99
G 2	104	103	99
G 3	53	79	95
G 4	98	94	95
G 5	60	95	97
G 6	104	104	101

Tabelle 13: Relative Festigkeiten (bezogen auf die Herstellvariante A)

4.6. Bestimmung der Formbeständigkeit in der Wärme nach Martens

Prüfkörper	Nr.	Martens-Temperatur in °C	Mittelwert in °C
A	1	50	50
	2	50	
	3	50	
G 1	1	44	45
	2	45	
	3	45	
G 2	1	51	52
	2	53	
	3	52	
G 3	1	47	46
	2	46	
	3	46	
G 4	1	49	50
	2	50	
	3	51	
G 5	1	45	44
	2	44	
	3	43	
G 6	1	52	51
	2	51	
	3	49	

Tabelle 14: Martens-Temperatur

4.7. Kalorimetrie

Die kalorimetrische Untersuchung der Proben aus den Prüfkörpern A und G1-G6 lieferte keine auswertbaren Ergebnisse in bezug auf den Restmonomergehalt. Die Thermogramme der Proben sind im Meßbereich von 30-300°C beinahe identisch. Sie lassen aber kein exothermes Peak erkennen, woraus man auf eine Nachpolymerisation und auf das Vorhandensein von Restmonomer schließen könnte.

5. DISKUSSION

Die werkstoffkundlichen Eigenschaften des in der Sprühtechnik verarbeiteten kieferorthopädischen Kunststoffes Orthocryl^(R) sind erwartungsgemäß von den Verarbeitungsbedingungen abhängig. Die bei der Kunststoffverarbeitung unterlaufenen Fehler finden ihren Niederschlag in den Meßwerten der von uns durchgeführten Materialprüfungen.

Manche der Verarbeitungsfehler lassen sich sogar durch eine einfache optische Kontrolle erkennen (Tabelle 8). So hat das Vorhandensein von Blasen und Poren im Orthocryl^(R)-Kunststoff folgende Ursachen:

- a) Das Gipsmodell wurde nicht oder nicht ausreichend entlüftet vor dem Aufsprühen von Orthocryl^(R) (Prüfkörper B in Tabelle 6).
- b) Die Kunststoffschicht wurde vor dem Aushärten zu lange getrocknet (Prüfkörper E in Tabelle 6).
- c) Die Kunststoffschicht wurde ohne Überdruck ausgehärtet (Prüfkörper G 3 in Tabelle 7).

Neben der ästhetischen Beeinträchtigung können die Blasen und Poren im Kunststoffkörper eines kieferorthopädischen Behandlungsgerätes u.U. eine stoffliche oder/und bakterielle Reizung auslösen. Besonders folgenreicher ist das Unterschreiten der vom Hersteller empfohlenen Polymerisationstemperatur von 35 - 40 °C. Die bei einer Temperatur von 20 °C gehärteten Proben (Prüfkörper G 1) zeigen starke Verbiegungen und heben mit den Enden 1 - 3 mm vom Gipsmodell ab. Ein derart gehärteter Kunststoff würde die erforderliche Paßgenauigkeit eines Behandlungsgerätes im Mund nicht gewährleisten.

Betreffend die Festigkeitsprüfungen können anhand Tabelle 13 folgende Merkmale festgestellt werden:

- a) Mangelhaftes oder fehlendes Entlüften und Isolieren des Gipsmodells sowie eine zu feuchte oder zu trockene Kunststoffschicht vor dem Aushärten (Prüfkörper B, C, D, E) verringern deutlich die Festigkeit von Orthocryl^(R) (bis maximal 40 %).

- b) Das Öffnen des Polyclav^(R)-Überdruckgefäßes während der Kunststoff-Härtung zwecks Einsetzens weiterer Arbeiten setzt die Schlagzähigkeit von Orthocryl^(R) am stärksten herab (bis 26 %, Prüfkörper F).
- c) Ist Polymerisationstemperatur, -druck oder -zeit kleiner als in der Herstellerempfehlung angegeben, so führt dies entweder zur Paßgenauigkeit (Prüfkörper G 1) oder zu einer starken Verringerung der Schlagzähigkeit von Orthocryl^(R) (bis 47/40 %, Prüfkörper G 3 / G 5).
- d) Nur durch Erhöhung der Polymerisationstemperatur auf 50°C (Prüfkörper G 2) oder durch Verlängerung der Polymerisationszeit auf 90 min (Prüfkörper G 6) erreichten wir eine geringfügige Verbesserung der Festigkeit von Orthocryl^(R).

Die verminderte Festigkeit, insbesondere eine kleinere Schlagzähigkeit von Orthocryl^(R) erhöht die Bruchgefahr eines kieferorthopädischen Gerätes beim Herunterfallen.

Die Oberflächenhärteprüfung mit dem Eindringtiefenmeßverfahren nach Bednarz (1) weist zwar auf die Inhomogenität im Kunststoff hin (Tabelle 12), ist aber wegen der großen Streuung und Zufallhaftigkeit der Meßwerte (Abhängigkeit von dem Eindringort) für die vergleichende Beurteilung der Orthocryl^(R)-Prüfkörper nicht geeignet.

Für die Formbeständigkeit des sachgemäß gehärteten Orthocryl^(R)-Kunststoffes in der Wärme haben wir einen Meßwert von 50°C ermittelt (Prüfkörper A in Tabelle 14). Kleinere Polymerisationstemperatur, kleinerer Polymerisationsdruck oder/und kleinere Polymerisationszeit verringern diesen Wert auf ca. 45°C (Prüfkörper G 1, G 3, G 5). Die Verringerung der Wärmeformbeständigkeit kann im klinischen Gebrauch von Orthocryl^(R) zur Paßgenauigkeit eines Behandlungsgerätes führen. Durch größere Polymerisationstemperatur oder -zeit konnten wir nur noch eine geringfügige Verbesserung der Wärmeformbeständigkeit um 1-2°C erreichen (Prüfkörper G 2, G 6).

Die kalorimetrische Prüfung eignet sich in der beschriebenen Form (siehe unter 3.2.7) nicht für die Restmonomergehaltbestimmung von Orthocryl^(R).

Eine Erklärung dafür wäre, daß Orthocryl^(R) kein reiner PMMA-Kunststoff ist. Die im Kunststoff vorhandenen Hilfs- und Zusatzstoffe sowie Wasser ändern mit ansteigender Temperatur ihren physikalischen oder/und chemischen Zustand derart, daß die Wärmemengen dieser Umwandlungen die exotherme Nachpolymerisation des Restmonomers nicht erkennen lassen.

Ein Vergleich unserer Ergebnisse mit den Ergebnissen anderer, bereits vorausgegangener Arbeiten ist aus den unter 2.2.4 aufgeführten Gründen nicht möglich.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Der Autor untersucht in der vorliegenden Arbeit den Einfluß der Verarbeitungsbedingungen auf die werkstoffkundlichen Eigenschaften des Orthocryl^(R)-Kunststoffes. Orthocryl^(R) ist ein kaltpolymerisierender PMMA-Kunststoff, der vorwiegend in der Kieferorthopädie zu Gerätekörpern von herausnehmbaren kieferorthopädischen Apparaten verarbeitet wird.

In der Literaturübersicht werden die Chemie und Werkstoffkunde der PMMA-Kunststoffe im Hinblick auf die kieferorthopädische Anwendbarkeit sowie die Bedeutung und Problematik der werkstoffkundlichen Untersuchungen behandelt.

Danach folgt die Beschreibung des Orthocryl^(R)-Kunststoffs, seiner Verarbeitung in der Sprühtechnik, der Herstellung der Prüfkörper und der angewandten Prüfverfahren.

Die werkstoffkundlichen Untersuchungen haben zu folgenden Ergebnissen geführt:

- 1) Die Verarbeitung von Orthocryl^(R) nach den Richtlinien des Herstellers liefert weitgehend optimale Materialeigenschaften.
- 2) Eine Erhöhung der Polymerisationstemperatur (von 40 auf 50 °C) oder eine Verlängerung der Polymerisationszeit (von 30 auf 90 min) verbessert die Festigkeit und das thermische Verhalten von Orthocryl^(R) nur geringfügig.
- 3) Die Erhöhung des Überdrucks während der Kunststoffhärtung (von 2,2 auf 2,5 bar) wirkt sich eher nachteilig aus.
- 4) Die Nichtbeachtung der Verarbeitungsrichtlinien des Herstellers führt nicht nur zu ästhetischen, sondern auch zu werkstoffkundlichen Mängeln wie Verringerung der Bruchfestigkeit, Gewebefreundlichkeit und Paßgenauigkeit des Kunststoffes. Sie können die Funktionstüchtigkeit eines kieferorthopädischen Behandlungsgerätes beeinträchtigen oder sogar in Frage stellen.
- 5) Die Wärmeformbeständigkeit von Orthocryl^(R) ist bis ca. 50 °C gegeben.

Abschließend sei nochmals betont, daß die werkstoffkundlichen Untersuchungen die klinische Erprobung zwar ergänzen, aber nicht ersetzen können.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) Bednarz, J.:
Vergleich verschiedener Meßverfahren zur Bestimmung
der inneren Spannungen an Teilen aus Polystyrol.
TU Diss., Berlin 1971
- 2) Biederbick, K.:
Kunststoffe.
Vogel-Verlag, Würzburg ⁴1977
- 3) Brauer, G.:
Chemische Analyse von Methacrylat-Kunststoffen.
DZZ 30, 672 - 679 (1975)
- 4) Breustedt, A., Gerstenberger, F., und Tappe, A.:
Vergleichende werkstoffkundliche Untersuchungen
an verschiedenen Dentalplasten.
Teil 3: Strukturanalyse des Polymerpulvers,
Reaktionswärme und Porosität von Autopolymerisaten.
Dtsch. Stomat. 19, 581-588 (1969)
- 5) Breustedt, A., Kunth, D., und Tappe, A.:
Vergleichende werkstoffkundliche Untersuchungen
an verschiedenen Dentalplasten.
Teil 2: Biegefestigkeit, Schlagzähigkeit und Härte
von Autopolymerisaten.
Dtsch. Stomat. 19, 414-421 (1969)
- 6) Dentaureum Informations-Servie 11:
Polyclav^(R),
Polymerisationsüberdruckgefäß für die „Orthocryl^(R)-Technik”.
(O.J.)
- 7) Dentaureum Informations-Servie 26:
„Die Orthocryl^(R)-Technik”.
Kunststoffe für Kieferorthopädie und Prothetik.
⁸1977

- 8) Dentaureum Informations-Service 26:
Orthocryl^(R). Die bunte Palette.
¹⁰ 1979/R8
- 9) Dentaureum Informations-Service 41:
Wärmeplatte-electronic - für Polyclav-Drucktopf.
(O.J.)
- 10) DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.):
DIN Taschenbuch 18: Kunststoffe 1:
Prüfnormen über mechanische, thermische und elektrische Eigenschaften.
Beuth Verlag, Berlin - Köln, ⁷1980
- 11) DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.):
DIN Taschenbuch 21:
Normen über Duroplast-Kunstharze und Duroplast-Formmassen.
Beuth Verlag, Berlin - Köln, ⁸1980
- 12) DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.):
DIN Taschenbuch 48: Kunststoffe 2:
Prüfnormen über chemische, optische .
Gebrauchs- und Verarbeitungseigenschaften.
Beuth Verlag, Berlin - Köln ³1980
- 13) Domininghaus, H.:
Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften.
VDI-Verlag, Düsseldorf 1976
- 14) Domke, W.:
Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung.
Verlag W. Giraldet, Essen ⁸1979
- 15) Eichner, K. (Hrsg.):
Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung.
Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg ³1974
- 16) Eichner, K. (Hrsg.):
Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung.
Bd. 1: Grundlagen und Verarbeitung.
Bd. 2: Werkstoffe unter klinischen Aspekten.
Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg ⁴1981

- 17) Farcnik, F.:
Colour, taste and flavour in orthodontic treatment.
Trans. Europ.Orthod.Soc. 208-210 (1976)
- 18) Gehre, G.:
Zur klinischen Bewährung von Dental-Basis-Plasttypen
bei unterschiedlichem Einsatz in der Mundhöhle
unter Berücksichtigung von Ergebnissen werkstoffkundlicher Untersuchungen.
Dtsch.Stomat. 21, 421-428 (1971)
- 19) Gnauck, G., und Fründt, P.:
Leichtverständliche Einführung in die Kunststoffchemie.
Carl Hanser Verlag, München - Wien ²1979
- 20) Hellerich, W., Harsch, G., und Haenle, S.:
Werkstoff-Führer Kunststoffe.
Carl Hanser Verlag, München - Wien ²1979
- 21) Hippe, J.R.:
Die Auswirkung der Vergütung
auf die mechanischen Eigenschaften zahnärztlicher Kunststoffe.
Zahnmed.Diss., FU Berlin 1964
- 22) Jüde, H.D., Kühl., W., und Roßbach, A.:
Einführung in die zahnärztliche Prothetik.
Deutscher Ärzte-Verlag, Köln - Löwenich ²1977
- 23) Käufer, H.:
Kunststoffe als Werkstoff.
Vogel-Verlag, Würzburg 1974
- 24) Kettel, G.:
Vergleichende werkstoffkundliche Untersuchungen
von Heiß- und Kaltpolymerisaten neuerer Prothesenkunststoffe.
Zahnmed.Diss., Tübingen 1977
- 25) Knischewski, F., und Grosse, G.:
Grundwissen für Zahntechniker. Teil 2:
Die nichtmetallischen Werk- und Hilfsstoffe der Zahntechnik.
Verlag Neuer Merkur, München ¹³1975

- 26) Knoll, E.:
Vergleichende Untersuchungen der Prothesenkunststoffe
Optodont-„Extra“, PK10, Orthocryl und Mystic 100
im Hinblick auf Dauerbiegefestigkeit, Biegefestigkeit,
Schlagbiegefestigkeit, Elastizitätsmodul und Härte.
Zahnmed.Diss., Würzburg 1965
- 27) Köning, K.:
Die Restmonomerabgabe
bei kieferorthopädischen Apparaten aus schnellhärtendem Kunststoff.
Dtsch.Stomat. 16, 816-824 (1966)
- 28) Körbel, K.:
Zahnärztliche Prothetik. Bd. 1:
Funktionslehre, Gnathologie, Traumatologie.
Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1975
- 29) Krüger, E.:
Lehrbuch der chirurgischen Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde. Bd. 2.
„Die Quintessenz“ Verlag, Berlin ³1979
- 30) Krüger, E.:
Operationslehre für Zahnärzte.
„Die Quintessenz“ Verlag, Berlin ⁴1979
- 31) Marx, H.:
Werkstoffkunde tut not!
ZM 69, 791-793 (1979)
- 32) Marxkors, R., und Meiners, H.:
Taschenbuch der zahnärztlichen Werkstoffkunde.
Carl Hanser Verlag, München - Wien ¹1978
- 33) Mazouri, M.:
Die Überdruckpolymerisation. Vergleichende Untersuchungen
der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Autopolymerisaten
in Abhängigkeit von der Polymerisationsführung.
Zahnmed.Diss., Erlangen - Nürnberg 1968

- 34) McNaughton, J.L., und Mortimer, C.T.:
Registrierende Differential-Kalorimetrie.
Übersetzt auf dem Englischen im Bodenseewerk Perkin-Elmer Co. GmbH,
nach einem Sonderdruck aus
„IRS; Physikalische Chemie, Bd. 10, Serie 2, 1975“
- 35) Meisberger, W.:
Vergleichende werkstoffkundliche Untersuchungen von Prothesenkunststoffen
hinsichtlich Biegefestigkeit, Schlagzähigkeit und Elastizitätsmodul.
Zahnmed.Diss., Saarbrücken - Homburg 1976
- 36) Niknam, K.:
Vergleichende Untersuchungen autopolymerisierender Prothesenkunststoffe,
unter besonderer Berücksichtigung
der Dauerbiegefestigkeit, des Elastizitätsmoduls und der Härte.
Zahnmed.Diss., Hamburg 1962
- 37) Rehberg, H.J.:
Stand der nationalen und internationalen zahnärztlichen Normung.
DZZ 36, 20-24 (1981)
- 38) Rossiwall, B.:
Werkstoffe für die Kieferorthopädie.
In: Eichner, K. (Hrsg.):
Zahnärztliche Werkstoffe und ihre Verarbeitung.
Bd. 2: Werkstoffe unter klinischen Aspekten.
Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1981
- 39) Rossiwall, B., und Newesely, H.:
Cleanser solution effects on denture base resins.
Electronmicroscopic investigation.
J. Oral Rehabil. 2, 363 - 371 (1975)
- 40) Runge, F., und Taeger, E.:
Einführung in die Chemie und Technologie der Kunststoffe.
Akademie-Verlag, Berlin "1976
- 41) Schienbein, H.:
Einführung in die Kieferorthopädie.
Urban & Schwarzenberg Verlag, München - Wien - Baltimore 1979

- 42) Schmid, R.:
Über getragene abnehmbare kieferorthopädische Behandlungsgeräte.
Zahnmed.Diss., Tübingen 1973
- 43) Schmidt, A.:
Kaltpolymerisate. Ein Bericht
über ihre Eigenschaften, Einsatzmöglichkeiten und Vorteile.
Dental-Labor 18, Heft 11, 17-22 (1970)
- 44) Schwickerath, H.:
Die thermischen Gebrauchseigenschaften von Prothesenbasismaterialien.
DZZ 24, 1060-1061 (1969)
- 45) Selbach, F.:
Kaltpolymerisate in der kieferorthopädischen Technik.
Quintessenz 16, Heft 4, 1 (1965)
- 46) Stahl, A.:
Bewährte Halte- und Stützelemente
für die Platte zur kieferorthopädischen Behandlung.
DZZ 13, 1149-1159 (1958)
- 47) Tränkmann, J.:
Kieferorthopädische Behandlungsmöglichkeiten
mit einfach konstruierten Plattenapparaten.
Fortschr.Kieferorthop. 41, 481-490 (1980)
- 48) Weikart, P.:
Werkstoffkunde für Zahnärzte.
Carl Hanser Verlag, München 1966
- 49) Wergen, H.G.:
Der Einfluß der Prüfkörperabmessungen
auf die mechanischen Eigenschaften von Prothesenbasismaterialien.
Zahnmed.Diss., Köln 1976

Herrn Prof. Dr. A. Stahl gilt mein Dank für die Arbeitsmöglichkeit an der Poliklinik für Kieferorthopädie der Universität München.

Herrn PD Dr. Dr. B. Rossiwall danke ich für die freundliche Überlassung des Themas und für die wertvollen Anregungen bei der Durchführung der Arbeit.

Der Firma Dentaureum, Pforzheim, danke ich für die Unterstützung meiner Arbeit durch die Bereitstellung des Untersuchungsmaterials und der Polymerisationsgeräte.

Der Gesellschaft von Freunden und Förderern der Universität München gilt mein Dank für das der Zahnklinik München gespendete Frank-Dynstat-Gerät, mit dem ich den Schlagbiegeversuch dieser Arbeit durchgeführt habe.

Herrn Direktor H. Hellwig, Herrn Prokurist G. Peltz, Herrn Dr. H. F. Schmidt und Herrn R. Nehammer bei der Siemens AG, München, sei an dieser Stelle für die bereitwillige Überlassung der Prüfgeräte bzw. für die meßtechnische Beratung ebenfalls herzlicher Dank gesagt.

LEBENS LAUF

Name:	Fonth, Sandor
Geburtsdatum und -ort:	20. März 1945, Gangkofen / Bayern
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Eltern: Vater:	Dr. Fonth, Sandor, Rechtsanwalt
Mutter:	Fonth, Ilona, geb. Kiska, adop. Kallai
Schul Ausbildung:	
1951/52 - 1958/59	Besuch der Volksschule in Kiskörös/Ungarn
1959/60 - 1962/63	Besuch des Gymnasiums ebenda
6. Juni 1963	Abitur
Erststudium:	
1963/64 - 1967/68	Studium der Chemie an der Universität für Chemische Industrie in Veszprem / Ungarn
13. Juni 1968	Diplomprüfung
Berufsleben:	
1968 - 1971	technischer Fachberater bei der Ungarischen Aluminium I.G. in Budapest
1971 - 1973	freier wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Bundesversuchs- und Forschungsanstalt Arsenal in Wien
1973 - 1977	Entwicklungsingenieur bei der Siemens A.G. in München
Zweitstudium:	
WS 1977/78 - WS 1981/82	Studium der Zahnheilkunde an der Ludwig-Maximilians-Universität in München
1.3. bis 16.7.1982	Zahnärztliche Prüfung

